

PCT International Application Publication
No. 058060/2002 (WO 2002-058060)

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

[CLAIMS]

[Claim 1]

An optical information storage medium including: a substrate; a super-resolution film made of an inorganic material, the super-resolution film being formed on the substrate directly or indirectly over a thin film; and an information recording film formed on the super-resolution film directly or indirectly over a thin film, said optical information storage medium characterised in that:

 said super-resolution film is constituted by crystal grains or crystal grains having a grain-boundary phase whose absorption edge is within a range of $\pm 10\%$ of a laser wavelength used for recording or reading information; and the crystal grains have an orientation.

[Claim 2]

An optical information storage medium including: a substrate having pits for containing information; a super-resolution film made of an inorganic material, the super-resolution film being formed on the substrate directly or indirectly over a thin film, said optical information storage medium characterised in that:

 said super-resolution film is constituted by (i) crystal grains having an orientation or (ii) crystal grains, with a

PCT International Application Publication
No. 058060/2002 (WO 2002-058060)

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

[CLAIMS]

[Claim 1]

An optical information storage medium including: a substrate; a super-resolution film made of an inorganic material, the super-resolution film being formed on the substrate directly or indirectly over a thin film; and an information recording film formed on the super-resolution film directly or indirectly over a thin film, said optical information storage medium characterised in that:

 said super-resolution film is constituted by crystal grains or crystal grains having a grain-boundary phase whose absorption edge is within a range of $\pm 10\%$ of a laser wavelength used for recording or reading information; and the crystal grains have an orientation.

[Claim 2]

An optical information storage medium including: a substrate having pits for containing information; a super-resolution film made of an inorganic material, the super-resolution film being formed on the substrate directly or indirectly over a thin film, said optical information storage medium characterised in that:

 said super-resolution film is constituted by (i) crystal grains having an orientation or (ii) crystal grains, with a

grain-boundary phase, having an orientation, both of (i) and (ii) having an absorption edge within a range of $\pm 10\%$ of a laser wavelength used for recording or reading information.

[Claim 3]

The optical information storage medium as set forth in claim 1 or 2, characterised in that:

the absorption edge of said super-resolution film is within a range of $\pm 5\%$ of a laser wavelength used for recording or reading information; and the crystal grains have an orientation.

[Claim 4]

The optical information storage medium as set forth in claim 1 or 2, characterised in that:

said super-resolution film is constituted by (i) crystal grains having an orientation or (ii) crystal grains, with a grain-boundary phase, having an orientation, both of the (i) and (ii) being II-VI group compound semiconductor having Wurtzite or zincblend crystal configuration; and

the grain-boundary phase is (a) oxides of at least one metal selected from silicon, aluminium, titanium, alkali metal, and alkali earth metal, or (b) a mixture of the oxides and a component constituting the crystal grains.

[Claim 5]

An optical information storage medium including: a substrate; a super-resolution film made of an inorganic material, the super-resolution film being formed on the substrate directly or indirectly over a thin film; and an information recording film formed on the super-resolution film directly or indirectly over a thin film, said optical information storage medium characterised in that:

said super-resolution film is constituted by (i) crystal grains having an orientation or (ii) crystal grains, with a grain-boundary phase, having an orientation, both of the (i) and (ii) being II-VI group compound semiconductor having Wurtzite or zincblend crystal configuration; and

the grain-boundary phase is (a) oxides of at least one metal selected from silicon, aluminium, titanium, alkali metal, and alkali earth metal, or (b) a mixture of the oxides and a component constituting the crystal grains.

[Claim 6]

An optical information storage medium including: a substrate having pits for containing information; a super-resolution film made of an inorganic material, the super-resolution film being formed on the substrate directly or indirectly over a thin film, said optical information storage medium characterised in that:

said super-resolution film is constituted by (i) crystal grains having an orientation or (ii) crystal grains, with a grain-boundary phase, having an orientation, both of the (i) and (ii) being II-VI group compound semiconductor having Wurtzite or zincblend crystal configuration; and

the grain-boundary phase is (a) oxides of at least one metal selected from silicon, aluminium, titanium, alkali metal, and alkali earth metal, or (b) a mixture of the oxides and a component constituting the crystal grains.

[Claim 7]

The optical information storage medium as set forth in claim 5 or 6, characterised in that:

said II-VI group compound semiconductor is a compound of cadmium and/or zinc, and at least one element selected from

sulfur, selenium, tellurium.

[Claim 8]

The optical information storage medium as set forth in any one of claims 5 to 7, characterised in that:

 said Wurtzite compound has a (001) orientation in relation to a surface of the substrate; and

 said zincblend compound has a (111) orientation in relation to the surface of the substrate.

[Claim 9]

The optical information storage medium as set forth in any one of claims 5 to 8, characterised in that:

 a content of the II-VI group compound semiconductor in the super-resolution film is 23 mol% or more.

[Claim 10]

The optical information storage medium as set forth in any one of claims 5 to 9, characterised in that:

 a content of the II-VI group compound semiconductor in the super-resolution film is 23 mol% or more, but not more than 95 mol%.

[Claim 11]

The optical information storage medium as set forth in any one of claims 1 to 10, characterised in that:

 an average grain diameter of the crystal grains in the super-resolution film is 3.2 nm or more, but not more than 17 nm.

[Claim 12]

The optical information storage medium as set forth in

any one of claims 1 to 10, characterised in that:

an average grain diameter of the crystal grains in the super-resolution film is 3.2 nm or more, but not more than 10.1 nm.

[Example 1]

Fig. 1 is a schematic diagram showing a partial cross sectional view of a RAM disc manufactured according to the present example. The figure shows: a substrate 1; a super-resolution film 2; protection films 3 and 3'; a recording film 4; and a reflection film 5. Furthermore, the reference numeral 10 indicates an information-recorded-part (hereinafter, record pit). The substrate 1 can be made of polycarbonate, polyolefin, glass or the like material according to the specification of the substrate. In the present example, the substrate 1 is made of polycarbonate. Each of the protection films 3 and 3' is made of an SiO_2 -based amorphous film. The recording film 4 is made of a of Ge-Sb-Te-based phase-change material. The reflection film 5 is made of an Al-Ti-based reflection film. For the super-resolution film, considered are: (i) a simple substance of a compound semiconductor of II-VI group; and (ii) a thin film made of a compound containing the compound semiconductor and a glass material such as SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, or the like.

The above mentioned films are all formed through a sputtering method. The protection films 3 and 3', and the super-resolution film are formed through a radio-frequency magnetron sputtering (RF sputtering). The recording film 4 and the reflection film 5 are formed through a magnetron sputtering. For each of the thin films, a target size of the material was set at 6", and Ar was used as a sputtering gas. Further, the power supplied for sputtering was 600W to 1.15kW, and the duration

of the film formation was adjusted so as to achieve a desirable film thickness.

The RAM disc shown in Fig. 1 was manufactured as follows. The super-resolution film 2 of 50 nm in thickness was formed on a top surface of a polycarbonate substrate 1 having a disc-like shape of 0.6 mm in thickness, 120 mm in external diameter; and 10 mm in inside diameter. Then, the protection film 3 of 90 nm was formed on the super-resolution film 2, and the recording film 4 of approximately 20 nm in thickness was formed on the protection film 3. Further, the protection film 3' of approximately 40 to 100 nm in thickness was formed on the recording film 4, and the reflection film 5 of approximately 200 nm in thickness was formed on the protection film 3'. Two of these substrates each having been subjected to the above film formations are pasted to each other with a use of ultraviolet curable resin, in such a manner that the reflection films 5 of both substrates face each other. Thus, a desirable RAM disc was obtained. The thickness of the protection film 3' was adjusted according to the optical characteristics of the super-resolution film used, so as to yield reflection light of the highest intensity.

To the optical disc thus obtained, a semiconductor laser of 400 nm in wavelength was irradiated to write in information. At this point, laser output was adjusted according to information written in, and record pits were formed by irradiating pulses to the optical disc. In the present example, information-written-parts (record pits) and parts to which no information was written in were formed at the same cycle. The length of a half of the cycle (i.e., length of each record pit) is hereinafter referred to as mark length.

The laser output for writing in information was set at 15 mW. That way, the recording film is heated up, the crystal

portion is melted, and the portion is rapidly cooled down and enters an amorphous state. Thus, information is written in. The information can be read out based on a difference between light reflectance of the crystalline portion and that of the amorphous portion formed by writing in information.

After the formation of the pits, the laser output was set to 2 mW, and the pits formed by writing therein information were subjected to reading process. Here, whether or not the written-in information is read out can be judged by assessing a ratio (C/N ratio) of (i) a signal (carrier), which is the difference in the reflectance of crystalline portion and that of amorphous portion to (ii) a noise signal attributed to other factors of electric system or the like. In the present example, the mark length of the record pit was varied from 0.1 μm to 0.6 μm , and the C/N ratio of each pit was assessed to judge whether or not a small piece of information was read out. Further, for comparison, the same study was conducted with respect to an optical disc having no super-resolution film. Except for the super-resolution film, the film configuration of the comparison example was made identical to the present example. Furthermore, the discs were rotated at a constant linear velocity of 7 m/sec.

Table 1 shows compositions of the super-resolution film of the RAM disc manufactured, crystallized phase obtained from an X-ray diffraction pattern of the super-resolution film, and orientation. For those films exhibited an orientation, a peak strength of the oriented surface is shown. Further, Table 1 shows C/N ratio of a case where pits are formed at a mark length of 0.2 μm .

Along with those, Table 1 further shows an average grain diameter of crystallized grains which were observed, according to the later-mentioned procedure, from an in-plane image of the super-resolution film in an electronograph taken by

Transmission Electron Microscope (TEM). The grain diameter of each grain is calculated by using a diameter of a circle whose planer dimension equals that of a fine grain observed in the TEM image obtained. For each sample, grain diameters of 100 to 300 grains are calculated, and the average grain diameter is obtained by averaging these grain diameters.

Table 1

No.	Component		Content (mol%)		Crystallized Phase	Orientation	Peak Strength (CPS)	C/N (dB)	Average Grain Diameter (nm)
	A	B	A	B					
1	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	10	90	amorphous	-	-	10	2.2
2	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	19	81	amorphous	-	-	15	2.8
3	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	23	77	Wurtzite-type Cds	CdS(001) orientation	300	31	3.2
4	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	30	70	Wurtzite-type Cds	CdS(001) orientation	750	35	4.5
5	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	38	62	Wurtzite-type Cds	CdS(001) orientation	900	42	6.7
6	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	90	10	Wurtzite-type Cds	CdS(001) orientation	3000	44	8.4
7	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	100	0	Wurtzite-type Cds	CdS(001) orientation	6500	35	10.2

In each of the samples No. 1 to 7, Cd_{0.5}Zn_{0.5} whose absorption edge is approximately 400 nm is used as a compound semiconductor, and SiO₂ is selected as an grain-boundary phase forming component. The mix proportion is varied among the samples 1 to 7. Further, the sample No. 7 is a super-resolution film made of Cd_{0.5}Zn_{0.5} alone.

Fig. 2 shows spectral transmittance curves of single-layered super-resolution films of the samples No. 2, 5, 6, and 7. All the films has their absorption edge at 400 nm as is marked by the arrow, and are transparent with respect to light

whose wavelength is 400 nm or longer. Therefore, an oscillation in relation to the wavelength was observed, which oscillation caused by an interference of a reflection from a back surface. On the other hand, the transmittance dropped to 0.3 or lower on the shorter wavelength side of the absorption edge. From the result, it is believed that these materials have higher absorbency in relation to light of 400 nm or less in wavelength, and highly interactive with such light.

Fig. 3 shows variations of C/N ratios of the comparative example having no super-resolution film, and the samples No. 2, 6, and 7, in relation to various mark lengths. In the case of comparison example, the C/N ratio was approximately 40dB and was relatively good when the mark length was 0.35 μ m or longer. However, when the mark length is shortened, the C/N ratio decreased. When the mark length was 0.2 μ m, the C/N ratio was approximately 20dB. The sample No. 2 yielded a slightly improved C/N ratio; however it was yet similar to the C/N ratio obtained from the comparative example.

On the other hand, in the cases of the samples No. 6 and 7, a high C/N ratio of approximately 45dB is maintained until the mark length was reduced to approximately 0.2 μ m. Even when the mark length was reduced to 0.1 μ , a high C/N ratio of 40dB is obtained. From these results, it is found that super-resolution films of the samples No. 6 and 7 yield a super-resolution effect. Therefore, it is possible to write or read information with a use of the same laser light source, despite of shorter mark length. Although both of the samples No. 6 and 7 yield a high super-resolution effect, the sample No. 6 yields a higher super-resolution effect than the sample No. 7.

Fig. 4 shows the C/N ratio of each composition of the super-resolution film shown in Table 1, where the mark length is 0.2 μ m. Through comparison, it is found that the value of

C/N ratio was 10 dB in the sample No. 1 whose content of $CD_{0.5}Zn_{0.5}S$ is 10 mol%, and that the value of the C/N ratio was 15 dB in the sample No. 2 whose content of $CD_{0.5}Zn_{0.5}S$ is 19 mol%. In either cases, the C/N ratio was not significantly improved. On the other hand, the samples No. 3 to 7 each containing 23 to 100 mol% of $CD_{0.5}Zn_{0.5}S$ resulted in a high C/N ratio of 30dB to 45dB. From these results, it is found that thin films of the samples 3 to 7 yield a super-resolution effect. Furthermore, the samples No. 5 and 6 each exhibited a higher super-resolution effect than the sample NO. 7 whose content of $CD_{0.5}Zn_{0.5}S$ is 100 %. From Fig. 4, it is found that the C/N ratio becomes 40 dB or more, when the content of $CD_{0.5}Zn_{0.5}S$ is within a range from 35 mol%, inclusive, to 95 mol%, inclusive.

When an optical disc having a super resolution film of the sample No. 6 was rotated, and the linear velocity of the rotation was increased, it was possible to perform information reading/writing while keeping the C/N ratio almost unchanged, until the rotation of the optical disc reached a high speed rotation of 15 m/s. Further, information reading/writing was performed with respect to a single circumference of the optical disc, with laser power being respectively set at 15 mW for writing, and 2mW for reading. As a result, no deterioration in the C/N ratio was observed until the information reading/writing was performed 10^4 times. As described, an optical disc having the super-resolution film of the present example support a high-speed rotation, and has an excellent resistance against a laser irradiation.

Further, an increase in the C/N ratio with increases in the content of $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ and $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ (002)peak strength was observed. From this, it is believed that an increase in the quantity of polarized $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ increases the nonlinearity.

Thus, when a small amount of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S is contained as in the cases of the samples No. 1 and 2, the super-resolution film will have a configuration in which fine crystal grains are dispersed. Since the fine crystal grains of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S are randomly oriented, the nonlinearity is small. Further, when a large amount of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S is contained as in the cases of the samples No. 3 to 7, the hexagonal crystals of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S were oriented along c-axis. In this case, a large nonlinearity was obtained. Thus, a super-resolution effect was obtained.

Further, when the content of the SiO₂ component is appropriate, the crystal grain diameter of the Cd_{0.5}Zn_{0.5}S is reduced while maintaining the orientation thereof, and the grains are kept apart from one another. Accordingly, a high super-resolution effect attributed to optical nonlinearity is obtained.

As shown in Table 1 and Fig. 4, when the content of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S is 23 mol% or more, oriented crystal grains of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S are obtained, the C/N ratio surpassing 30 dB is obtained, and a super-resolution effect is obtained. Even higher super-resolution effect with over 40 dB in the C/N ratio can be achieved, by setting the content of the Cd_{0.5}Zn_{0.5}S within a range from 35 mol%, inclusive, to 95 mol%, inclusive.

When the content of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S is less than 23%, the grains of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S are randomly oriented, and it is hard to achieve a high super-resolution effect. Further, when the content of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S is less than 35%, the super-resolution effect is obtained, but it is difficult to achieve a high C/N ratio. Further, when the content of the Cd_{0.5}Zn_{0.5}S is over 95%, the content of SiO₂ is no longer sufficient. Therefore, the amount of grain-boundary phase components is reduced, and coarsening of the grains occurs. As a result, characteristics are slightly deteriorated.

[Example 2]

Table 2 shows samples No. 8 to 14. As in Example 1, $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ was employed as the compound semiconductor component. As the grain-boundary phase component, the samples No 8 to 14 respectively employs: SiO_2 · TiO_2 ; Al_2O_3 ; TiO_2 ; $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-CaO}$ glass; $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\text{-CaO}$ glass; $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-MgO}$ glass; and $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass. The assessment items and medium configuration are the same as those of Example 1.

Table 2

No.	Component		Content (mol%)		Crystallized Phase	Orientation	Peak Strength (CPS)	C/N (dB)	Average Grain Diameter (nm)
	A	B	A	B					
8	$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	90	10	Wurtzite-type Cds	$\text{CdS}(001)$ orientation	950	46	6.2
9	$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$	Al_2O_3	90	10	Wurtzite-type Cds	$\text{CdS}(001)$ orientation	1000	42	6.7
10	$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$	TiO_2	90	10	Wurtzite-type Cds	$\text{CdS}(001)$ orientation	1100	42	7.2
11	$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-CaO}$	90	10	Wurtzite-type Cds	$\text{CdS}(001)$ orientation	1500	40	9.2
12	$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$	$\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\text{-CaO}$	90	10	Wurtzite-type Cds	$\text{CdS}(001)$ orientation	1480	41	9.5
13	$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$	$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-MgO}$	90	10	Wurtzite-type Cds	$\text{CdS}(001)$ orientation	1450	41	9.7
14	$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$	$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	90	10	Wurtzite-type Cds	$\text{CdS}(001)$ orientation	1510	40	9.3

The content of compound semiconductor (i.e., $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$) was fixed at 90 mol% which yielded favorable results in Example 1. All the cases using different grain-boundary phase components exhibited $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (001) orientation, and yielded

a high super-resolution effect. However, the grain diameter of $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ crystals produced are slightly different, and therefore the resulting C/N ratio slightly varied when the grain-boundary phase component is varied.

When SiO_2 · TiO_2 was used as the grain-boundary phase component, the average grain diameter was small and was approximately 6.2 nm. Therefore, the C/N ratio in this case was large and was 46. When Al_2O_3 or TiO_2 was used as the grain-boundary phase component, the average grain diameter was approximately 7 nm, and the both average grain diameter and C/N ratio were substantially the same as the case of the sample No. 1 using SiO_2 .

In each cases of the samples No. 11 to 14 respectively using $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-CaO}$ glass; $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\text{-CaO}$ glass; $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-MgO}$ glass; and $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass, the average grain diameter increased to approximately 9.5 nm. Therefore, the C/N ratios in these cases were slightly lowered. However, any of these cases yielded the super-resolution effect, and these grain-boundary phase components were suitable.

Thus, it is found that the grain-boundary phase component is preferably: SiO_2 ; TiO_2 ; Al_2O_3 ; or glass containing an alkali metal such as Na_2O , K_2O , or an alkali earth metal such as CaO , and MgO .

[Example 3]

Next, detailed study was conducted on compound semiconductor substances having a most suitable composition as a super-resolution film in relation to various laser wavelengths. An absorbance wavelength of a compound semiconductor can be desirably varied by forming a compound (mixed compound) containing two or more kinds of semiconductor substances. Since the absorption edge of

$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ dealt in Examples 1 and 2 is 403 nm, it is believed that the substance is highly interactive with laser light of 400 nm in wavelength. Thus, in order to achieve a super-resolution effect in relation to a laser wavelength used, it is necessary to use a compound semiconductor having a composition ratio by which an absorption edge is set nearby the laser wavelength used.

In the present example, the composition of a mixed crystal containing CdS and ZnS having its absorption edge at 320 nm (3.83 eV) is varied, and super-resolution effects in relation to laser light of various wavelengths are studied. Further, each of the film is mixed with SiO_2 to form a thin film, and the super-resolution characteristic of the thin film was also studied.

An increase in a laser wavelength used will increase a mark length which allows information reading at a high C/N ratio.

Accordingly, to properly assess the super-resolution effect for each wavelength, the super-resolution characteristic was assessed as follows.

Namely, for each wavelength, an actual measurement of the C/N ratio in relation to a mark length mentioned in Example 1 is performed on an optical disc of the comparative example having no super-resolution film. While the mark length is reduced, the mark length was measured until the C/N ratio dropped to 8dB. Then for each sample of the present example having a super-resolution film, the C/N ratio in relation to the mark length at which the C/N ratio of the comparative example resulted in 8 dB was assessed.

In Table 3, shown are: compositions of produced mixed crystals; absorbance wavelength measured by the same method as Example 1; crystallized phases; orientation assessed by

means of X-ray diffraction; a peak strength of the X-ray diffraction of an oriented surface (only for samples exhibited an orientation); and a C/N ratio in relation to each laser wavelength.

Table 3

No.	Component		Content (mol%)		Crystallized Phase	Absorption Edge (nm)	C/N (dB) in relation to Laser wavelength (nm)							
	A	B	A	B			350	380	400	420	450	500	550	600
15	CdS	SiO ₂	100	0	Wurtzite (001)	481	17	19	22	25	50	42	30	14
16	Cd _{0.7} Zn _{0.3} S	SiO ₂	100	0	Wurtzite (001)	435	18	41	43	51	42	29	19	12
17	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	100	0	Wurtzite (001)	403	25	46	49	47	29	24	16	9
18	Cd _{0.3} Zn _{0.3} S	SiO ₂	100	0	Wurtzite (001)	368	46	48	33	25	17	14	11	9
19	ZnS	SiO ₂	100	0	Wurtzite (001)	320	31	29	15	9	8	7	8	7
20	CdS	SiO ₂	90	10	Wurtzite (001)	480	15	21	24	28	47	49	32	19
21	Cd _{0.7} Zn _{0.3} S	SiO ₂	90	10	Wurtzite (001)	433	20	38	41	48	41	28	22	14
22	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	90	10	Wurtzite (001)	402	28	48	51	45	28	21	18	10
23	Cd _{0.3} Zn _{0.3} S	SiO ₂	90	10	Wurtzite (001)	371	45	47	32	24	18	14	10	8
24	ZnS	SiO ₂	90	10	Wurtzite (001)	324	30	28	14	10	9	8	9	8
25	ZnSe	SiO ₂	90	10	Zincblend (111)	443	24	31	34	41	45	37	25	20

As the results of the samples No. 15 to No. 19 show in Table 3, when ZnS is added to CdS and the content of the ZnS

is varied, the absorbance wavelength dropped from 481 nm to 320 nm, substantially proportional to the content of the Zns. The similar tendency also resulted by adding 10 mol% of SiO₂ as in the case of the samples NO. 20 to 24. Further, in each of the thin films, the crystallized phase was Wurtzite type crystals, and exhibited (001) orientation. Further, the sample No. 25 uses a single phase of ZnSe, and has its absorption edge at 443nm.

Fig. 16 and Fig. 17 show a C/N ratio obtained from each composition of the super-resolution film, in relation to laser wavelengths. Fig. 16 shows cases where the content of SiO₂ is 0 mol%, and Fig. 17 shows cases where the content of SiO₂ is 10 mol%. From these figures, it is obvious that a wavelength band within which a high C/N ratio is obtained exists so as to correspond to the absorbance wavelength of each semiconductor compound component. For example, in a case of the sample No. 15 using CdS whose absorption edge is at 480 nm, a high C/N ratio of 30 dB is obtained for the laser wavelength within a range from 425 nm to 550 nm. Furthermore, a remarkably high C/N ratio of 40 dB or more is obtained for the laser wavelength within a range from 450 nm to 500 nm. In a case of the sample No. 17 whose absorption edge is at 403 nm, a C/N ratio of 30 dB or more is obtained for the laser wavelength within a range from 355 nm to 520 nm, and a C/N ratio of 40 dB or more is obtained for the laser wavelength within a range from 380 nm to 420 nm. Further, in a case of the sample No. 25 using a single phase ZnSe and whose absorption edge is at 443 nm, a C/N ratio of 30 dB or more is obtained for the laser wavelength within a range from 370 nm to 530 nm, and a high C/N ratio of 40 dB or more is obtained for the laser wavelength within a range from 420 nm to 450 nm.

As described, the laser wavelength band within which a

C/N ratio of 30 dB is obtained, or the laser wavelength band within which even higher C/N ratio of 40 dB or more is obtained exist with the absorbance wavelength in the middle of each band. According to the results of the samples No. 15 to 25 shown in Fig. 16 and Fig. 17, a high C/N ratio of 30 dB or more is obtained by using laser whose wavelength is within a range of $\pm 10\%$ of the absorbance wavelength. Further, by using laser whose wavelength is within a range of $\pm 5\%$ of the absorbance wavelength, even higher C/N ratio of 40 dB or more is obtained.

In the cases of the samples No. 15 to 24, the absorption edge of the CdS is 480 nm, and that of the ZnS is 320 nm. Therefore, it is possible to support a laser wavelength of this range. The similar effect is obtained for a laser having a longer wavelength, by using a compound semiconductor such as CdSe, ZnTe, or CdTe, whose absorption edge is located on the longer wavelength side.

Table 4 shows absorbance wavelengths, crystallized phases, orientation, and C/N ratios of cases using a CdSSe based semiconductor material which is acquired by adding CdSe to CdS. The measurement methods are the same as those shown in Table 3.

Table 4

No.	Component		Content (mol%)		Crystallized Phase	Absorption Edge (nm)	C/N (dB) in relation to Laser wavelength (nm)									
	A	B	A	B			500	550	600	620	640	650	680	700	750	800
26	CdS	SiO ₂	100	0	Wurtzite (001)	480	42	30	14	12	8	7	8	8	8	8
27	Cd _{0.7} Se _{0.3}	SiO ₂	100	0	Wurtzite (001)	538	28	42	25	21	15	12	9	8	8	8
28	Cd _{0.5} Se _{0.5}	SiO ₂	100	0	Wurtzite (001)	577	20	40	41	35	24	18	15	8	8	8
29	Cd _{0.3} Se _{0.7}	SiO ₂	100	0	Zincblend (111)	616	18	28	42	48	47	37	29	14	10	8
30	CdSe	SiO ₂	100	0	Zincblend (111)	674	10	14	18	33	41	47	51	48	31	24
31	CdS	SiO ₂	90	10	Wurtzite (001)	480	40	32	15	13	10	8	9	8	8	8
32	Cd _{0.7} Se _{0.3}	SiO ₂	90	10	Wurtzite (001)	538	35	47	23	18	12	10	9	8	8	8
33	Cd _{0.5} Se _{0.5}	SiO ₂	90	10	Wurtzite (001)	577	31	45	45	38	31	20	17	12	10	9
34	Cd _{0.3} Se _{0.7}	SiO ₂	90	10	Zincblend (111)	616	24	35	47	50	46	38	24	10	9	8
35	CdSe	SiO ₂	90	10	Zincblend (111)	674	7	12	20	35	43	49	52	47	32	21
36	ZnTe	SiO ₂	90	10	Zincblend (111)	517	42	38	24	21	18	12	10	8	8	8
37	CdTe	SiO ₂	90	10	Zincblend (111)	780	8	8	8	9	10	15	21	35	42	47
38	CdSe _{0.5} Te _{0.5}	SiO ₂	90	10	Zincblend (111)	730	8	10	12	15	21	27	37	42	45	37

In each of the samples No. 26 to 35 using a CdSSe based semiconductor material, the absorbance wavelength increased with an increase in the content of CdSe in CdS. In a case of the sample No. 28 whose molar ratio of CdS: CdSe is 1:1, the

absorbance wavelength was 577 nm. On the other hand, in a case of the sample No. 30 only using CdSe, the absorbance wavelength was 674 nm.

In addition to a Wurtzite type compound observed in a case of using only CdS, cubical crystals of a zincblend compound were precipitated in the sample 29 using $\text{CdS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$, when CdSe was added to CdS. In this case, only a peak in the (111) direction of the cubical crystals were observed, and as expected, the crystals had their orientation. The (111) direction of the cubical crystals is a direction corresponding to the (001) direction of the cubical crystals, and the crystals were oriented in the direction in which polarization easily occurs. Further, as a result of observation using TEM, fine grains of approximately 10 nm in grain diameter with no grain-boundary phase were crystallized in the samples No. 26 to 30, irrespective of the crystal system of the phase crystallized. Further, in the samples No. 31 to 38, crystallized were a group of fine grains of less than 10 nm in grain diameter with an amorphous grain-boundary phase.

Fig. 18 and Fig. 19 each shows variation in a C/N ratio in relation to variation of a laser wavelength. As in the samples of Table 3, laser wavelength regions of the samples of Table 4, each of which regions yield a high C/N ratio, are different from one another depending on the respective absorption edges of the samples. It is obvious that a high C/N ratio of 40 dB or more is obtained by using laser whose wavelength is within a range of $\pm 5\%$ of the wavelength at the absorption edge. Further, as shown in the samples No. 35 to 37 in Table 4, the super-resolution effect was obtained by using a laser whose wavelength is within the region corresponding to the wavelengths of the respective absorption edges, even if a single phase such as CdSe, ZnTe, or dTe is used. Further, in a case of $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ which is a

mixed crystal of CdSe and CdTe as in the sample No. 38, the absorption edge is at a wavelength nearby 730 nm. By using a laser whose wavelength is nearby the wavelength of the absorption edge, a high super-resolution effect was obtained.

Thus, in a case where a mixed crystal or a single phase of a compound semiconductor is used, or where the mixed crystal or a single phase is mixed with a glass material such as SiO₂ or the like, a high super-resolution effect is obtained by using a laser whose wavelength is within a range of \pm 10% (more preferably 5%) of the wavelength of the absorption edge. If the chemical compound used is constituted by an element of VI group such as cadmium and zinc and an element of II group such as sulfur, selenium, tellurium or the like, a high super-resolution effect was obtained in a wavelength band ranging from a near-ultraviolet region to a visible region, or even to a near-infrared region.

Further, it is found that a high super-resolution effect is obtained not only when the crystallized phase is a Wurtzite compound, but also when the crystallized phase is cubical crystals of zincblend compound. When a Wurtzite compound is crystallized, the compound is preferably oriented in the (001) direction. Further, when a zincblend compound is crystallized, the compound is preferably oriented in the (111) direction.

[Example 5]

Next, an optical disc having an ROM configuration as shown in Fig. 22 is manufactured, and a super-resolution characteristic thereof is assessed. Fig. 22 shows: a polycarbonate substrate 1; record pits 10 to which information is written in; a super-resolution film 2; a protection film 3; and a reflection film 5. In the present Example, a CdS based thin film as shown in the sample No. 6 is adopted as the

super-resolution film 3. Further, an SiO_2 protection film was adopted as the protection film 3. Further, for the reflection film 5, an Al-Ti based alloy was used.

Further, as shown in Fig. 22, the optical disc of the present example has lands and grooves for the purpose of performing tracking. On both of the lands and grooves, record pits having information are formed.

The ROM disc was formed as follows. First, a pit pattern of 0.1 to 0.6 μm in mark length was formed on a photoresist, using a laser. Then, the pit pattern was transferred onto a Ni-made mold, and a substrate was formed by injecting polycarbonate into the mold. On the substrate, a super-resolution film of 50nm in thickness was formed through a sputtering. After the SiO_2 protection film of 90 nm in thickness was formed, the Al-Ti based reflection film of 100 nm in thickness was formed. The thickness of the substrate 1 was 0.6 mm. Two of these substrates 1 having subjected to the film formations are pasted with a use of ultraviolet curable resin, in such a manner that the respective reflection films face each other. Thus, a ROM disc of 1.2 mm in thickness was obtained.

A reproduction wavelength was set at 400 nm, and a C/N ratio in relation to various mark lengths was assessed by using the ROM disc. As a result, a C/N ratio of 42 dB was obtained for a mark length of 0.2 μm . It is therefore found that the ROM disc has a high super-resolution characteristic. As described, by providing the super-resolution film of the present invention in an optical disc such as an ROM or an RAM, the super-resolution film of the present invention is applicable to a mass volume storage medium supporting a high-speed rotation.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

With the present invention adopting an oriented

compound semiconductor of II-VI groups, it is possible to obtain an optical disc yielding a high super-resolution effect for various wavelength band within a range from a near-ultraviolet region to a visible region or, even in a near-infrared region. Further, by providing a super-resolution film of the present invention in an optical disc, it is possible to obtain a mass volume rewritable optical disc (RAM disc) which is hardly deteriorated by repetitive information writing and reading, and which has a high responsiveness. It is further possible to obtain a mass volume read-only optical disc (ROM disc) which is hardly deteriorated by repetitive information writing and reading, and which has a high responsiveness.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic diagram showing a partial cross sectional view of an RAM disc manufactured in an example of the present invention.

Fig. 2 is a diagram showing spectral transmittance curves of super-resolution films of the samples No. 2, 5, 6, and 7.

Fig. 3 is a graph showing a variation in a C/N ratio in relation to mark lengths.

Fig. 4 is a diagram showing a variation in the C/N ratio in relation to the content of CdZnS.

Fig. 5 is a diagram showing an X-ray diffraction pattern of the super-resolution film of the sample No. 2.

Fig. 6 is a diagram showing an X-ray diffraction pattern of the super-resolution film of the sample No. 6.

Fig. 7 is a diagram showing an X-ray diffraction pattern of the super-resolution film of the sample No. 7.

Fig. 8 is a schematic diagram showing a crystal configuration of a Wurtzite compound.

Fig. 9 is a schematic diagram showing a crystal

configuration of a zincblend compound.

Fig. 10 is an electronograph of the super-resolution film of the sample No. 2, which is taken by a cross-sectional transmission electron microscope.

Fig. 11 is an electronograph of the super-resolution film of the sample No. 6, which is taken by a cross-sectional transmission electron microscope.

Fig. 12 is an electronograph of the super-resolution film of the sample No. 7, which is taken by a cross-sectional transmission electron microscope.

Fig. 13 is an electronograph of the super-resolution film of the sample No. 2, which is taken by a plane transmission electron microscope.

Fig. 14 is an electronograph of the super-resolution film of the sample No. 6, which is taken by a plane transmission electron microscope.

Fig. 15 is an electronograph of the super-resolution film of the sample No. 7, which is taken by a plane transmission electron microscope.

Fig. 16 is a diagram showing how the C/N ratio varies when the wavelength of laser is varied.

Fig. 17 is a diagram showing how the C/N ratio varies when the wavelength of laser is varied.

Fig. 18 is a diagram showing how the C/N ratio varies when the wavelength of laser is varied.

Fig. 19 is a diagram showing how the C/N ratio varies when the wavelength of laser is varied.

Fig. 20 is a diagram showing a variation in the average grain diameter of fine grains of crystallized semiconductor compound.

Fig. 21 is a diagram showing a variation in the C/N ratio in relation to the average grain diameter of the fine grains of

crystallized semiconductor compound.

Fig. 22 is a schematic diagram showing a partial cross sectional view of an ROM disc manufactured in an example of the present invention.

@Drawings@

Fig. 1

Light source

Fig. 2

Transmissivity (T)

Fig. 3

Comparison example

Mark length (μm)

Fig. 4

$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ content (mol%)

Fig. 16

Laser wavelength (nm)

Fig. 17

Laser wavelength (nm)

Fig. 18

Laser wavelength (nm)

Fig. 19

Laser wavelength (nm)

Fig. 20

Average grain diameter (nm)

Sputtering power (W)

Fig. 21

Average grain diameter (nm)

Fig. 22

Light source

Groove

Land

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年7月25日 (25.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/058060 A1

(51) 国際特許分類: G11B 7/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/00305

(22) 国際出願日: 2001年1月18日 (18.01.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山本浩貴 (YAMAMOTO, Hiroki) [JP/JP]. 内藤 孝 (NAITO, Takashi) [JP/JP]. 中澤哲夫 (NAKAZAWA, Tetsuo) [JP/JP]. 本田光利 (HONDA, Mitsutoshi) [JP/JP]. 平野辰己 (HIRANO, Tatsumi) [JP/JP]; 〒319-1292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所

(74) 代理人: 平木祐輔 (HIRAKI, Yusuke); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門5森ビル3F Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): JP, KR, US.

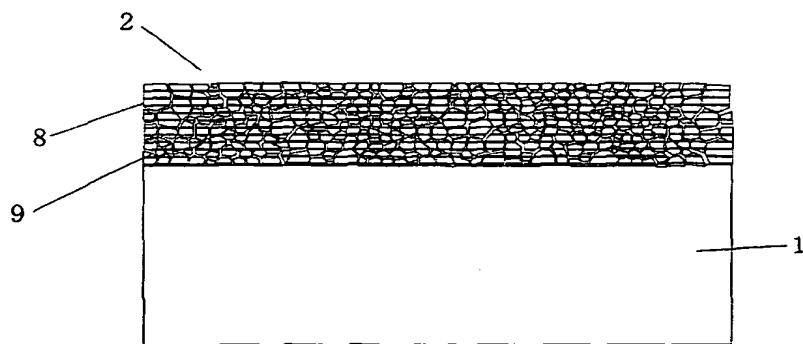
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 光情報記録媒体



WO 02/058060 A1

(57) Abstract: An optical information recording medium having excellent response and high recording density and not deteriorating even after repeated read/write. A super-resolution film (2) aligned with respect to the substrate surface and made of microcrystals of a compound semiconductor is provided on the upper surface of a substrate (1). An optical recording film (4) for recording information optically through a protective film (3) is provided on the upper surface thereof along with a reflective film (5).

[統葉有]



(57) 要約:

繰り返しの読み書きにも劣化せず、応答性に優れた、高い記録密度を有する光情報記録媒体である。基板（1）の上面に、基板面に対して配向した化合物半導体の微結晶から成る超解像膜（2）を設け、その上面に保護膜（3）を介して光による情報を記録する光記録膜（4）及び反射膜（5）を設ける。

明 紹 書

光情報記録媒体

技術分野

この発明は、光情報記録媒体に係り、特に高い記録密度で読み書きが可能で、かつ繰り返しの記録再生動作に対して高い信頼性を有し、かつ高速回転に対しても対応可能な光情報記録媒体に関する。

背景技術

光情報記録媒体として、コンパクトディスク（CD）、レーザディスク（LD）、さらに最近ではCDの7倍以上の記録密度を有するDVDが実用化されている。DVDは画像やコンピューター用の情報を記録した再生専用のROMとして用いられているほか、記録膜を有する書き換え可能なRAMとしても実用化されている。このRAMを動画などを収録するビデオ信号の記録媒体として用い、さらに高精細記録用の媒体として用いるためには、更なる大容量化が必要となっており、デジタルハイビジョン放送などを2時間収録するためには片面で20GB～100GBの記録容量が必要である。これを達成するために、記録波長の短波長化、高いNAを有する照射レンズ系の開発、多重記録方式のほか、記録媒体にフォトンモードの超解像膜を搭載する方式が検討されている。

この超解像膜は、記録媒体の入射面側に形成される薄膜で、この膜を透過した入射光のビームスポットを縮小することにより、高記録密度化を達成できる。超解像効果は、この膜のレーザー光照射による吸収飽和、屈折率変化などの現象を利用したものである。吸収飽和現象は、超解像膜がその吸収飽和量以上の強度を持つ光は透過させ、それ以下の強度の光は吸収するという非線形な光学特性を利用したものである。また、屈折率変化はレーザー光照射により膜が加熱されたり分極が生じたりすることによって膜の屈折率が変化する現象を利用したものである。

現在このような超解像膜として、特開平8-96412号公報等にみられるよ

うなフタロシアニン系の有機膜、特開平10-320857号公報に記載の遷移金属酸化物粒子系無機超解像膜、特開平11-273148号公報に記載の半導体膜、あるいは半導体微粒子分散膜等が挙げられる。

特開平8-96412号公報記載の有機材料系超解像膜では、記録あるいは読み出し時に照射されるレーザービームのエネルギー密度が局所的に非常に高くなるため、記録再生の繰り返しによって膜が劣化するという問題があった。このため、コンピュータ用のRAM等、過酷な使用条件下では十分な記録再生動作回数を保証しにくかった。また近年のレーザー波長の短波長化のため、問題解決が難しくなる懸念があった。また、特開平10-320857号公報に記載の遷移金属酸化物粒子系超解像膜では、波長400nm程度の短波長レーザーに対して十分な超解像効果が得られないという問題があった。さらに特開平11-273148号公報に記載の半導体膜、あるいは半導体微粒子分散膜では、非線形光学特性が十分とはいはず、十分な超解像特性が得られにくいという問題があった。

そこで、本発明の目的は、大容量で、さらに繰り返しの読み出しに対して劣化が少なく、また応答性に優れた読み出し専用光情報記録媒体（ROMディスク）を提供することにある。また、本発明の他の目的は、繰り返しの読み書きに対して劣化が少なく、高応答性、大容量書き換え可能光情報記録媒体（RAMディスク）を提供することにある。

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明による光情報記録媒体は、基板と、基板に直接又は他の薄膜を介して形成された無機材料からなる超解像膜と、超解像膜に直接又は他の薄膜を介して形成された情報記録膜とを含む光情報記録媒体において、超解像膜は、吸収端波長が情報の記録又は再生に使用されるレーザー波長の±10%以内に存在する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った結晶質の粒子から構成され、結晶質の粒子は配向性を有することを特徴とする。この光情報記録媒体は、書き換え可能な光情報記録媒体として用いることができる。

また、本発明による光情報記録媒体は、情報を有するピットの形成された基板

と、基板に直接又は他の薄膜を介して形成された無機材料からなる超解像膜とを含む光情報記録媒体において、超解像膜は、吸収端波長が情報の記録又は再生に使用されるレーザー波長の±10%以内に存在する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った結晶質の粒子から構成され、結晶質の粒子は配向性を有することを特徴とする。この光情報記録媒体は、再生専用の光情報記録媒体として用いることができる。

上記書き換え可能型あるいは再生専用型として用いることができる光情報記録媒体において、前記超解像膜は、吸収端波長が情報の記録又は再生に使用されるレーザー波長の±5%以内に存在することがより好ましい。

また、前記超解像膜はウルツァイト型もしくは閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するII-VI族化合物半導体の配向性を有する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った配向性を有する結晶質の粒子から構成され、粒界相はシリコン、アルミニウム、チタン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちから選択された1又は複数の金属の酸化物もしくはそれらと結晶粒子を構成する成分との混合物であることが好ましい。

本発明による光情報記録媒体は、また、基板と、基板に直接又は他の薄膜を介して形成された無機材料からなる超解像膜と、超解像膜に直接又は他の薄膜を介して形成された情報記録膜とを含む光情報記録媒体において、超解像膜はウルツァイト型もしくは閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するII-VI族化合物半導体の配向性を有する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った配向性を有する結晶質の粒子から構成され、粒界相はシリコン、アルミニウム、チタン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちから選択された1又は複数の金属の酸化物もしくはそれらと結晶粒子を構成する成分との混合物であることを特徴とする。この光情報記録媒体は、書き換え可能な光情報記録媒体として用いることができる。

本発明による光情報記録媒体は、また、情報を有するピットの形成された基板と、基板に直接又は他の薄膜を介して形成された無機材料からなる超解像膜とを含む光情報記録媒体において、超解像膜はウルツァイト型もしくは閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するII-VI族化合物半導体の配向性を有する結晶質の粒子もしく

は粒界相を伴った配向性を有する結晶質の粒子から構成され、粒界相はシリコン、アルミニウム、チタン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちから選択された1又は複数の金属の酸化物もしくはそれらと結晶粒子を構成する成分との混合物であることを特徴とする。この光情報記録媒体は、再生専用の光情報記録媒体として用いることができる。

上記書き換え可能型あるいは再生専用型として用いることができる光情報記録媒体において、前記II-VI族化合物半導体はカドミウム及び／又は亜鉛と、硫黄、セレン、テルルのうちから選択された1又は複数の元素との化合物とすることができる。また、前記ウルツァイト化合物は基板面に対して(001)配向であり、前記閃亜鉛鉱型化合物は基板面に対して(111)配向である。

超解像膜中に含有されるII-VI族化合物半導体の含有量はモル%で23%以上であることが望ましく、35%以上95%以下であることが更に望ましい。また、超解像膜中の前記結晶粒子は、平均粒径が3.2nm以上17nm以下であることが好ましく、平均粒径が3.5nm以上10.1nm以下であることが更に好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例で作製したRAMディスクの部分断面の概略図である。

図2は、試料No.2, 5, 6, 7の超解像膜の分光透過率曲線を表す図である。

図3は、マーク長に対するC/N比の変化を示すグラフである。

図4は、CdZnS含有量に対するC/Nの変化を示す図である。

図5は、試料No.2の超解像膜のX線回折図形を示す図である。

図6は、試料No.6の超解像膜のX線回折図形を示す図である。

図7は、試料No.7の超解像膜のX線回折図形を示す図である。

図8は、ウルツァイト型化合物の結晶構造の模式図である。

図9は、閃亜鉛鉱型化合物の結晶構造の模式図である。

図10は、試料No.2の超解像膜の断面透過型電子顕微鏡像の模式図である。

図11は、試料No.6の超解像膜の断面透過型電子顕微鏡像の模式図である。

図12は、試料No.7の超解像膜の断面透過型電子顕微鏡像の模式図である。図13は、試料No.2の超解像膜の平面透過型電子顕微鏡像の模式図である。図14は、試料No.6の超解像膜の平面透過型電子顕微鏡像の模式図である。図15は、試料No.7の超解像膜の平面透過型電子顕微鏡像の模式図である。図16は、レーザー波長を変化させたときのC/Nの変化を示す図である。図17は、レーザー波長を変化させたときのC/Nの変化を示す図である。図18は、レーザー波長を変化させたときのC/Nの変化を示す図である。図19は、レーザー波長を変化させたときのC/Nの変化を示す図である。図20は、スパッタパワーに対する平均粒径の変化を示す図である。図21は、析出半導体化合物の微粒子の平均粒径に対するC/Nの変化を示す図である。図22は、本発明の実施例で作製したROMディスクの部分断面の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説述するために、添付の図面に従ってこれを説明する。

[実施例1]

図1に、本実施例で作製したRAMディスクの部分断面の概略図を示す。図1において、1は基板、2は超解像膜、3、3'は保護膜、4は記録膜、5は反射膜である。また、10は記録された部分（記録ピット）である。基板1はポリカーボネート、ポリオレフィン、ガラスなどが仕様に応じて用いられるが、本実施例ではポリカーボネートを用いた。保護膜3、3'には、SiO₂系の非晶質膜を用いた。記録膜4としてはGe-Sb-Te系相変化材料を用いた。反射膜5としてAl-Ti系反射膜を用いた。超解像膜としては、II-VI族化合物半導体単体、もしくはそれらとSiO₂、TiO₂、SiO₂-TiO₂等のガラス材料との混合物薄膜を検討した。

以上の成膜は全てスパッタリング法を用いて行った。保護膜3、3'、超解像膜の成膜には高周波マグнетロンスパッタ法（RFスパッタ）を用い、また記録

膜4、反射膜5の成膜にはD.Cマグネットロンスパッタ法を用いた。いずれの薄膜も原料となるターゲットサイズは6"とし、スパッタガスにはArを用いた。またスパッタ時のパワーは600W~1.5kWとし、所望の膜厚となるように成膜時間を調整した。

図1に示すRAMディスクは、以下の工程によって作製した。厚さ0.6mm、外径120mm、内径10mmの円盤状のポリカーボネート基板1の上面に超解像膜2を50nm成膜した。その上に保護膜3を90nm形成後、記録膜4を約20nm成膜した。さらに保護膜3'を約40~100nm形成後、その上に反射膜を約200nm成膜した。膜を形成した基板を反射膜5を背にして紫外線硬化樹脂を用いて2枚貼り合わせることによって所望のRAMディスクを得た。保護膜3'の膜厚は、用いる超解像膜の光学特性に合わせ、最も反射光の強度が高くなる膜厚となるようにした。

得られた光ディスクに波長400nmの半導体レーザーを照射して書き込みを行った。この際、記録される情報によりレーザー出力を調整し、光ディスクにパルスを照射して記録ピットを形成した。本実施例では、記録された部分（記録ピット）と記録されない部分を同じ周期で書き込んだ。この周期の半周期分の長さ（記録ピットの長さ）をマーク長と呼ぶ。

書き込みのためのレーザー出力は15mWとした。このことによって記録膜が加熱され、結晶部分が溶解、急冷されることによって非晶質化し、情報が書き込まれる。この元々の結晶質部の光の反射率と書き込まれた後の非晶質部の反射率の違いから、情報を読み出すことができる。

ピット形成後、レーザー出力を2mWとし、書き込んだピットを読み出した。この時の結晶質部と非晶質部の反射率の差を信号（キャリア）とし、それと電気系統などの他の要因で現れるノイズ信号との比（C/N比）を評価することにより記録された情報が読み出される否かを判断することができる。本実施例では、記録ピットのマーク長を0.1μm~0.6μmまで変化させて、それぞれのピットに対するC/N比を評価することでより細かい情報が読み出せているかどうかを判断した。また比較例として、超解像膜を形成しない場合についても同様に

検討した。この時、比較例の超解像膜以外の膜構成は上記実施例と同一とした。なお、本実施例では、ディスク回転の線速度を7m／秒で一定とした。

表1に、作製したRAMディスクの超解像膜組成と、この膜のX線回折図形より得られた析出相、及び配向性、また配向した膜については配向面のピーク強度を示す。また、マーク長0.2μmでピットを形成したときのC/N比を示す。また、後に述べる方法で観察した膜面内の透過型電子顕微鏡写真(Transmission Electron Microscope; TEM)より観察された析出粒子の平均粒径も合わせて示す。各粒子の粒径は、得られたTEM像に見られた微粒子と等しい面積の円を仮定し、その直径をもって各粒子の粒径を算出した。そして各試料について100～300個の微粒子について粒径を算出し、その平均値をもって平均粒径とした。

表1

No.	成分		含有量(モル%)		析出相	配向性	ピーク強度(CPS)	C/N(dB)	平均粒径(nm)
	A	B	A	B					
1	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	10	90	非晶質	-	-	10	2.2
2	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	19	81	非晶質	-	-	15	2.8
3	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	23	77	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	300	31	3.2
4	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	30	70	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	750	35	4.5
5	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	38	62	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	900	42	6.7
6	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	90	10	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	3000	44	8.4
7	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	100	0	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	6500	35	10.2

試料No.1～7は、化合物半導体成分として吸収端が約400nmにあるCd_{0.5}Zn_{0.5}Sを、また粒界相形成成分としてSiO₂を選択した場合の実施例であり、その混合比を変化させた。また試料No.7は、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S単体の超解像膜である。

図2に、表1中の試料No.2, 5, 6, 7の超解像膜単層膜の分光透過率曲線を示す。いずれの薄膜においても矢印に示す400nmの位置に吸収端が有り、それ以上の波長域では透明であるため、裏面反射との干渉により波長に対して振動が観察された。一方、吸収端より短波長側では、透過率が0.3以下に低下し

ていた。このことから、これらの材料は400 nm以下の波長の光に対して吸収が大きく、光との相互作用が大きいことが期待される。

図3に、超解像膜を形成しない比較例、及び試料No.2, 6, 7のマーク長に対するC/N比の変化を示す。比較例では、マーク長0.35 μm以上では約40 dB以上と比較的良好なC/N比を示したが、それよりマーク長を小さくしていくと、C/N比が低下し、0.2 μmでは約20 dBとなっていた。これに対して試料No.2では、比較例より若干C/N比が改善されているものの、比較例と同程度のC/N比であった。

一方、試料No.6, 7では、マーク長が0.2 μm程度まで約45 dBと高いC/N比を保持しており、0.1 μmでも40 dBと高いC/N比が得られた。このことから、試料No.6, 7のような超解像膜を形成することにより超解像効果が得られ、同じレーザー光源でもより小さいマーク長でも記録再生可能であることが分かった。この試料No.6, 7はいずれも大きな超解像効果が得られていたが、試料No.6の方が、試料No.7よりもさらに大きな超解像特性が得られていることが分かった。

表1の各組成の超解像膜を形成した場合のマーク長0.2 μmにおけるC/N比を図4に示す。この値を比較すると、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S含有量が10モル%、19モル%の試料No.1, 2では10 dB, 15 dBと、比較例の10 dBに比べてそれほど大きく向上していなかった。一方、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S含有量が23～100モル%の試料No.3～7ではC/N比が30 dB～45 dBと高い値になっていた。このことから、試料No.3～7のような薄膜では、超解像効果が得られると判断できた。また試料No.5, 6の試料では、試料No.7のCd_{0.5}Zn_{0.5}S含有量が100%よりも高い超解像特性を示していた。図4より判断すると、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S含有量が35モル%以上95モル%以下のとき、C/Nが40 dB以上となることが分かった。

上記の試料No.6の超解像膜を搭載した光ディスクについて回転の線速度を上昇していったところ、15 m/sという高速回転までほとんどC/N比が変化することなく読み書きすることが可能であった。さらに同一周回上を書き込みパワ

—15mW、読み出しパワー2mWのレーザーパワーで照射して読み書きを行つたところ、 10^4 回まではほとんどC/N比の劣化は見られなかつた。以上のように、本実施例の超解像膜を搭載した光ディスクは高速回転にも対応しており、且つレーザー照射による耐久性にも優れていた。

以上の現象の原因を追求するため、表1に示した試料の超解像膜の微構造をX線回折によって解析した。解析は、各超解像膜の単体をランド・グループが形成されていないポリカーボネート基板上に成膜して解析した。図5～7に、試料No.2, 6, 7のX線回折図形を示す。図5に示す試料No.2の薄膜では、ハローパターンのみが観察された。一方、図6, 7に示した試料No.6, 7の薄膜では、上記ハローパターンの他に $2\theta = 26.4^\circ$ に鋭いピークが観察された。このピークは六方晶のウルツァイト型のCd_{0.5}Zn_{0.5}Sのc軸に垂直な(002)面であることが分かつた。

ここで、上記のCd_{0.5}Zn_{0.5}SのようなCdS系材料の結晶系について記述する。CdS系は、これらの薄膜のような六方晶のウルツァイト型の結晶系と、立方晶の閃亜鉛鉱型の結晶系の2種類が知られている。図8、図9にそれぞれウルツァイト型CdSと閃亜鉛鉱型CdSの結晶構造の模式図を示す。いずれの構造においても、硫黄(S)イオンが最密充填しており、その最密充填面を図の上下方向に示している。最密充填を構成する面は、イオンが六角形に配置されており、このイオン球の凹部にその上の面を形成するイオン球が配置されることで最密構造を形成している。

各々の面をA, B, Cと定義すると、図8のウルツァイト構造では、3層目の面のイオン球はA面と同じ位置に配置される。従つてA, B, A, B, …の周期が成されている。このため六角柱状の構造となり、六方晶系となる。この最密充填方向が(001)軸(c軸)と定義されている。

一方、閃亜鉛鉱型構造では、第3層目はAのイオン球とは異なる位置に存在するため、A, B, C, A, B, C…の周期となる。このような構造のとき、最密充填方向を(111)方向とすることにより立方体の単位胞を定義することができる。

通常のランダムな方位を有する $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 粉末から得られる X 線回折では、図 8 に示す結晶がランダムな方位を向いていることから、 $2\theta = 26.4^\circ$ ((002) 面)、 $2\theta = 24^\circ$ ((100) 面)、 28° ((101) 面)、 47° ((103) 面) などの位置に大きなピークが見られる。

上記試料 No. 6, 7 の薄膜ではこのうち (002) 面のみが観察されたことから、この薄膜では、析出している粒子の多くが、図 8 に示す c 軸が基板に対して垂直に成長していることを示している。このように多くの結晶粒子がある方位に優先的に成長している様子を、配向しているという。従って、試料 No. 6, 7 の薄膜は c 軸方向に配向している薄膜であるということができる。

これに対して図 5 に示した試料 No. 2 の薄膜では、このような配向していることを示すピークが観察されなかった。このことから、この薄膜はランダムな方位を向いているか、あるいは結晶粒子が析出していないかのいずれかと考えられる。

さらに詳細にこれらの薄膜の構造を評価するため、透過型電子顕微鏡観察を行った。図 10～12 に薄膜の断面方向から観察した場合の透過電子顕微鏡像の模式図を示す。また、図 13～15 には、膜面内を観察した透過型電子顕微鏡像の模式図を示す。得られた透過型電子顕微鏡像から、各薄膜中に見られる粒子の平均粒径を算出した。各粒子の粒径は、得られた TEM 像に見られた微粒子と等しい面積の円を仮定し、その直径をもって各粒子の粒径を算出した。そして各試料について 100～300 個の微粒子について粒径を算出し、その平均値をもって平均粒径とした。

試料 No. 2 の薄膜の断面方向からの電子顕微鏡像の模式図を図 10 に、薄膜の面内方向の透過型電子顕微鏡像の模式図を図 13 に示す。これらの電子顕微鏡像から、 SiO_2 を主成分とする非晶質のガラスマトリックス 7 の中に平均粒径約 3 nm の $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ の微粒子 6 が分散している様子が観察された。電子線回折図形を評価したところ、これらの析出している粒子の方位はランダムであった。このため、図 5 に示した X 線回折図形では各粒子から得られる X 線光量が少ないために結晶のピークが確認できなかったものと考えられる。

試料 No. 6 の薄膜の断面方向からの電子顕微鏡像の模式図を図 11 に、薄膜の

面内方向の透過型電子顕微鏡像の模式図を図14に示す。図11に示すように、試料No.6の薄膜では、平均粒径約5nmのCd_{0.5}Zn_{0.5}S粒子8が非常に密に充填されていた。電子線回折、高分解能像による格子像観察により、これらの粒子は基板に対してc軸方向に配向していることが分かった。この結果は、図6に示すX線回折の結果と一致するものであった。また、図14に示す面内透過型電子顕微鏡像からも、この薄膜は約5nmの微粒子が集合している構造であることが分かった。

さらに詳細に観察すると、図11、図14に示すように各結晶粒子の周りにはそれらを取り囲む約0.5nm程度の非晶質様の粒界相9が存在していた。この粒界相をエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて組成分析すると、この粒界相は添加したSiO₂がリッチな相であった。以上より、この試料No.6に示す薄膜では、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S粒子8の側面をSiO₂リッチな粒界相9が取り囲んでおり、さらに各粒子はc軸が基板面に対して垂直になるように配向している構造となっていることが判明した。

次に、試料No.7の薄膜の断面及び平面の透過型電子顕微鏡像を図12、図15に示す。この薄膜においてもCd_{0.5}Zn_{0.5}S微粒子8が密に充填している構造になっており、かつc軸が基板に対して垂直に成長していることが観察された。この断面像と、図15に示す平面像から、粒子の平均粒径は6nm程度と、試料No.6に比較して若干大きいことが確認できた。また試料No.7ではSiO₂成分を添加していないため、試料No.6で見られたような非晶質様の粒界相は形成されておらず、粒子同士が緻密に存在していた。

以上のように、試料No.2に見られるようにガラスマトリックス中に微粒子が分散され、配向していない構造の薄膜では、超解像効果を得ることが難しく、試料No.6、7のように、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S粒子が緻密に存在し、かつc軸が基板に対して配向した薄膜であれば大きな超解像効果を得ることができた。さらに試料No.6のようにCd_{0.5}Zn_{0.5}S粒子の粒界部分をSiO₂のガラス成分が取り囲む構造であり、かつ微粒子の平均粒径が小さい場合に、より大きな超解像効果が得られた。

図8に示すウルツァイト型結晶において、CdとSはc軸に平行に並んだ一对の原子とみなすことが可能である。このc軸と平行にレーザー光が照射されると、CdとSの結合によって生じるバンド構造から得られるフェルミ面はこのc軸と垂直に形成される。つまり、電子の充満している荷電子帯と伝導帯がc軸に垂直に形成されている。ここにレーザー光が照射されると、レーザー光のエネルギーによって荷電子帯に存在していた電子が伝導帯に励起され、電子とホールの対が形成される。

この電子とホールの対によって分極が生じ、この分極によって屈折率変化などの光学的な非線形性が誘発される。この分極の向きがレーザービームと平行であると、分極の成分すべてが非線形性に寄与するため、高い非線形光学特性が得られる。この分極の向きがレーザー光に対して傾いていると、非線形性は低下する。このことから、このウルツァイト型化合物の場合、六方晶系のc軸に配向した膜であれば分極成分が非常に多いため、大きな非線形性が得られると考えられる。

一方、試料No.2のような微粒子の集合では、上記のような分極が生じても方位がランダムなため、大きな非線形性に寄与できる粒子数が不足している。このため、大きな非線形性が生じず、超解像効果が得られにくかったと考察できる。

またSiO₂成分を添加した試料No.6の方が試料No.7よりも超解像効果が良好であった。これは、試料No.6の場合、図11、図14に示すようにSiO₂成分の添加によってCd_{0.5}Zn_{0.5}S結晶の粒成長が阻害され、結晶粒径が8.5nm以下にとどまっており、さらに粒子間にSiO₂の粒界相が存在するためにCd_{0.5}Zn_{0.5}S粒子同士の結合がなくなるため、伝導帯に生じた電子の粒子間の移動がなくなり、分極が保持されやすくなるためと考えられる。試料No.7の場合には平均粒径が10nmと大きく、さらに隣接する粒子同士が粒界相を介さずに接しているため、上記のような量子効果が生じにくいと考えられる。

試料No.3, 4, 5についても、試料No.6, 7と同様な超解像効果が得られ、さらにウルツァイト型Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sの(001)方向に配向していた。しかし、ピーク強度が異なり、Cd_{0.5}Zn_{0.5}S含有量が多いほどCd_{0.5}Zn_{0.5}S(002)のピーク強度が増大していた。また、このCd_{0.5}Zn_{0.5}S含有

量の増加及び $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ (002) ピーク強度の増加に伴って C/N 比が増加している傾向が見られた。このことからも、分極する $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 量の増大によって非線形性も増大すると考えられる。

以上のように、試料 No.1, 2 のように $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 含有量が少ない場合には微結晶粒子の分散型の構造となり、 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 微結晶粒子がランダムな方位を向くために非線形性が小さかった。また試料 No.3 ~ 7 に示すように $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 含有量が多い場合には六方晶 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ の c 軸に配向した構造となった。この場合に大きな非線形性が得られ、超解像効果を得ることができた。

さらに SiO_2 成分が適切であると $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ の配向を保持しながら結晶粒子径が縮小し、さらに粒子同士が隔離されるため、光学的非線形性による大きな超解像効果が得られた。

表1 及び図4に示したように、 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ の含有量がモル比で 23 % 以上であれば、配向した $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ の結晶粒子が得られ、C/N が 30 dB を超え、超解像効果を得ることができた。また C/N が 40 dB を超える更に高い超解像効果を得るためにには、 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 含有量をモル比で 35 % 以上 95 % 以下とすればよい。

$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 含有量が 23 % 未満であると、 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 粒子の配向がランダムとなり、高い超解像効果が得られにくい。また $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 含有量が 35 % 未満であると超解像効果が得られるものの、十分高い C/N 比が得られにくい。さらに $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 含有量が 95 % を超えると SiO_2 含有量が十分でなく、粒界相成分が少なくなり、粒子の粗大化が生じ、特性が若干低下する。

[実施例 2]

表2に、化合物半導体成分を実施例1と同様の $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ とし、粒界相の成分を $SiO_2 \cdot TiO_2$ 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $SiO_2 - Na_2O - CaO$ ガラス、 $SiO_2 - K_2O - CaO$ ガラス、 $SiO_2 - Na_2O - MgO$ ガラス、 $SiO_2 - B_2O_3$ ガラスとした場合の試料 No.8 ~ 14 を示す。評価項目、媒体構

造などは実施例1と同様とした。

表 2

No.	成分		含有量(モル%)		析出相	配向性	ピーク強度 (CPS)	C/N (dB)	平均粒径 (nm)
	A	B	A	B					
8	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂ ·TiO ₂	90	10	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	950	46	6.2
9	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	Al ₂ O ₃	90	10	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	1000	42	6.7
10	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	TiO ₂	90	10	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	1100	42	7.2
11	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂ -Na ₂ O-CaO	90	10	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	1500	40	9.2
12	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂ -K ₂ O-CaO	90	10	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	1480	41	9.5
13	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂ -Na ₂ O-MgO	90	10	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	1450	41	9.7
14	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂ -B ₂ O ₃	90	10	ウルツァイト型CdS	CdS(001)配向	1510	40	9.3

化合物半導体成分の Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 含有量は、実施例1で良好な結果の得られた 90 モル% に固定した。いずれの粒界相成分を用いた場合でも Cd_{0.5}Zn_{0.5}S (001) 配向が得られ、かつ高い超解像効果を得ることができた。しかし、生じている Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 結晶粒子の粒径が若干異なっており、そのため得られる C/N 比が粒界相成分を変化させることで若干変化していた。

粒界相成分として SiO₂·TiO₂ を用いた場合には平均粒径が約 6.2 nm と小さく、そのため C/N 比が 46 と大きかった。Al₂O₃, TiO₂ を用いた場合には、平均粒径が約 7 nm 程度であり、平均粒径、C/N 比とも試料 No.1 の SiO₂ 系の場合とほぼ同じであった。

粒界相成分として SiO₂-Na₂O-CaO, SiO₂-K₂O-CaO, SiO₂-Na₂O-MgO, SiO₂-B₂O₃ の各ガラスを用いた試料 No.11~14 の場合には、逆に平均粒径は 9.5 nm 前後と増大しており、このため C/N 比は若干低下していた。しかし、いずれの場合も、表1の試料 No.6 と同等の超解像効果が得られており、粒界相成分として良好であった。

以上のように、粒界相成分としては SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ 若しくは Na

K_2O , K_2O 等のアルカリ金属、 CaO , MgO などのアルカリ土類金属を含有したガラスであることが好ましい。

[実施例 3]

次に、いろいろなレーザー波長に対して超解像膜として最適な組成を有する化合物半導体物質の検討を詳細に行った。化合物半導体では、2種類以上の半導体物質の化合物（混晶）を作ることによって、吸収波長を任意に変化させることが可能である。実施例1, 2に示した $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ の吸収端は403 nmであるため、波長400 nmのレーザー光とより強い相互作用を持っているものと考えられる。従って、使用するレーザー波長において超解像効果を持たせるためには、使用するレーザー波長に近い吸収端を有する組成費の化合物半導体を利用する必要である。

本実施例では、 CdS と、320 nm (3.83 eV) に吸収を有する ZnS の混晶の配合組成を変化させ、いろいろな波長のレーザーに対する超解像効果について検討した。また、これらの膜を SiO_2 との混合物薄膜とした薄膜についても超解像特性を検討した。

用いるレーザー波長が長くなると、高いC/Nで読み出せるマーク長が長くなる。従って各波長における超解像効果を適正に評価するため、下記のような方法で超解像特性の評価を行った。

各波長において超解像膜を形成しない比較例の光ディスクに対して実施例1で述べたマーク長に対するC/N比を実測し、マーク長を短くしていった時のC/Nが8 dBまで低下するときのマーク長を測定した。そして超解像膜を形成した実施例試料において比較例のC/Nが8 dBとなるマーク長におけるC/Nを評価した。

作製した混晶の組成、及び実施例1と同様の方法で測定した吸収波長、析出相、X線回折により評価した配向性、配向したときの配向面のX線回折のピーク強度、各レーザー波長に対するC/N比を表3に示す。

表 3

No.	成分		含有量(モル%)		析出相 及び配向性	吸収波長 (nm)	各レーザー波長(nm)に対するC/N(dB)							
	A	B	A	B			350	380	400	420	450	500	550	600
15	CdS	SiO ₂	100	0	ウルツァイト(001)	481	17	19	22	25	50	42	30	14
16	Cd _{0.7} Zn _{0.3} S	SiO ₂	100	0	ウルツァイト(001)	435	18	41	43	51	42	29	19	12
17	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	100	0	ウルツァイト(001)	403	25	46	49	47	29	24	16	9
18	Cd _{0.3} Zn _{0.3} S	SiO ₂	100	0	ウルツァイト(001)	368	46	48	33	25	17	14	11	9
19	ZnS	SiO ₂	100	0	ウルツァイト(001)	320	31	29	15	9	8	7	8	7
20	CdS	SiO ₂	90	10	ウルツァイト(001)	480	15	21	24	28	47	49	32	19
21	Cd _{0.7} Zn _{0.3} S	SiO ₂	90	10	ウルツァイト(001)	433	20	38	41	48	41	28	22	14
22	Cd _{0.5} Zn _{0.5} S	SiO ₂	90	10	ウルツァイト(001)	402	28	48	51	45	28	21	18	10
23	Cd _{0.3} Zn _{0.3} S	SiO ₂	90	10	ウルツァイト(001)	371	45	47	32	24	18	14	10	8
24	ZnS	SiO ₂	90	10	ウルツァイト(001)	324	30	28	14	10	9	8	9	8
25	ZnSe	SiO ₂	90	10	閃亜鉛鉱型(111)	443	24	31	34	41	45	37	25	20

表3のNo.15～19に示すように、CdSにZnSを添加してその含有量を変化させると、吸収波長は481nmから320nmとほぼZn含有量に比例して低下していった。また、No.20～24のようにSiO₂を10mol%添加しても同様の傾向になった。また、いずれの薄膜においても析出相はウルツァイト型結晶であり、(001)に配向した薄膜であることが分かった。また、試料No.25はZnSeの単相を用いたものであり、これは443nmに吸収端を有している。

各レーザー波長に対する各組成の超解像膜を用いた場合のC/Nを図16、及び図17に示す。図16にはSiO₂含有量が0mol%のもの、図17には10mol%のものについて示す。この図を見ると、各半導体化合物成分の吸収波長に対応して、高いC/Nが得られる波長域が存在していることが分かる。例えば、試料No.15のCdSを用いた場合では、吸収端が480nmであり、この時、レーザー波長425nm～550nmの間で30dBと高いC/Nが得られ

た。さらに、レーザー波長450 nm～500 nmでは40 dB以上と、非常に高いC/Nが得られた。また、試料 No. 17 は吸収端が403 nmであり、レーザー波長が355 nm～520 nmの範囲では30 dB以上、380～420 nmのときC/Nが40 dB以上となった。さらにZnSe 単相の試料 No. 25 は、吸収端波長が443 nmであり、レーザー波長が370 nm～530 nmのとき30 dB以上、420 nm～450 nmのとき40 dB以上の高いC/Nが得られた。

このように各吸収波長を中心として30 dB, あるいはさらに良好な場合として40 dB以上のC/Nの得られるレーザー波長域が存在するが、図16、図17に示す試料 No. 15～25 の検討では、吸収端波長の±10 %以内の波長レーザーを用いると、30 dB以上の高いC/Nを得ることができた。さらに±5 %以内の波長のレーザーを用いれば、40 dB以上のさらに高いC/Nを得ることができた。

表3の試料 No. 15～24 の検討では、CdS の吸収端が480 nm、ZnS の吸収端が320 nmであったため、この範囲のレーザー波長に対応することができたが、さらに長波長側に吸収端を有するCdSe, ZnTe, CdTe 等の化合物半導体を用いることにより、より長波長側のレーザーに対しても同様の効果を得ることができる。

表4に、CdS にCdSe を添加したCdSSe 系半導体材料を用いた場合の吸収波長、析出相、配向性、C/N比を示す。それぞれの測定法は、表3に示した方法と同一とした。

表 4

No.	成分		含有量(モル%)		析出相 及び配向性	吸収波長 (nm)	各レーザー波長(nm)に対するC/N(dB)									
	A	B	A	B			500	550	600	620	640	650	680	700	750	800
26	CdS	SiO ₂	100	0	ウルツァイト(001)	480	42	30	14	12	8	7	8	8	8	8
27	CdS _{0.7} Se _{0.3}	SiO ₂	100	0	ウルツァイト(001)	538	28	42	25	21	15	12	9	8	8	8
28	CdS _{0.5} Se _{0.5}	SiO ₂	100	0	ウルツァイト(001)	577	20	40	41	35	24	18	15	8	8	8
29	CdS _{0.3} Se _{0.7}	SiO ₂	100	0	閃亜鉛鉱型(111)	616	18	28	42	48	47	37	29	14	10	8
30	CdSe	SiO ₂	100	0	閃亜鉛鉱型(111)	674	10	14	18	33	41	47	51	48	31	24
31	CdS	SiO ₂	90	10	ウルツァイト(001)	480	40	32	15	13	10	8	9	8	8	8
32	CdS _{0.7} Se _{0.3}	SiO ₂	90	10	ウルツァイト(001)	538	35	47	23	18	12	10	9	8	8	8
33	CdS _{0.5} Se _{0.5}	SiO ₂	90	10	ウルツァイト(001)	577	31	45	45	38	31	20	17	12	10	9
34	CdS _{0.3} Se _{0.7}	SiO ₂	90	10	閃亜鉛鉱型(111)	616	24	35	47	50	46	38	24	10	9	8
35	CdSe	SiO ₂	90	10	閃亜鉛鉱型(111)	674	7	12	20	35	43	49	52	47	32	21
36	ZnTe	SiO ₂	90	10	閃亜鉛鉱型(111)	517	42	38	24	21	18	12	10	8	8	8
37	CdTe	SiO ₂	90	10	閃亜鉛鉱型(111)	780	8	8	8	9	10	15	21	35	42	47
38	CdSe _{0.5} Te _{0.5}	SiO ₂	90	10	閃亜鉛鉱型(111)	730	8	10	12	15	21	27	37	42	45	37

このCdSSe系半導体材料を用いた試料 No. 26～35では、CdSにCdSeを含有させるにつれて、吸収波長が長くなつた。CdS : CdSeのモル比が1:1の試料 No. 28の場合、吸収波長は577 nmであり、CdSe単体の試料 No. 30の場合には吸収波長は674 nmであった。

またCdSにCdSeを添加していくと、CdS単体のときに見られたウルツァイト型化合物のほか、試料 No. 29のCdS_{0.3}Se_{0.7}のとき立方晶の閃亜鉛鉱型化合物が析出していた。この場合は立方晶の(111)のピークのみが観察されており、やはり配向性を有していた。また、この立方晶の(111)方向は六方晶の(001)方向に相当する方位であり、分極の生じ易い方位に配向していた。またTEMによる観察の結果、析出している相の結晶系によらず、試料

No. 26～30の試料では粒界相を伴わない粒径約10nm程度の微粒子が析出していた。また試料No. 31～38の場合では、非晶質の粒界相を伴った粒径10nmを切る微少な粒子の集合であった。

レーザー波長を変化させたときのC/N比の変化を図18、図19に示す。表3の試料と同様に、表4の各試料とも吸収端波長に依存して高いC/Nが得られるレーザー波長領域が異なっており、吸収端波長の±5%以内であれば40dB以上の高いC/Nが得られることが分かる。また表4の試料No. 35～37に示すように、CdSe, ZnTe, CdTe等の単相の膜を用いても、各吸収端波長に対応した領域で超解像効果が得られた。さらに試料No. 38のようにCdSeとCdTeとの混晶であるCdSe_{0.5}Te_{0.5}については波長730nm附近に吸収端があり、その波長附近のレーザー波長で高い超解像効果が得られた。

以上の検討より、化合物半導体の混晶や単相、あるいはこれらをSiO₂等のガラス材料と複合させた場合、用いるレーザー波長が各吸収端波長の±10%以内、さらに好ましくは±5%以内であれば高い超解像効果を得ることができた。このとき用いる化合物半導体が、カドミウム、亜鉛等のVI族の元素と、硫黄、セレン、テルル等のII族の元素から構成される化合物半導体であれば、近紫外から可視光、及び近赤外に至る波長域において高い超解像効果を得ることができた。

また析出相はウルツァイト型化合物のみならず立方晶の閃亜鉛鉱型化合物であっても高い超解像効果を得ることが出来た。ウルツァイト型化合物が析出する場合には(001)配向していることが好ましく、また閃亜鉛鉱型化合物の場合にはこの化合物は(111)配向していることが好ましい。

[実施例4]

次に、スパッタリング条件を変化させることにより析出する超解像膜の粒径を変化させて、粒径に対する超解像特性の変化を検討した。超解像膜として表1のNo. 6の薄膜を用い、図1に示す構造と同じDVD-RAMディスクを作製し、実施例1と同様にマーク長0.2μmのときのC/N比を評価した。

表5に、スパッタリングパワーを変化させたときの超解像膜の平均粒径及びその超解像膜を搭載したDVD-RAMディスクのC/N比を示す。また表5より

得られたスパッタパワーに対する平均粒径の変化を図20に、またこの平均粒径に対するC/N比を図21に示す。平均粒径の評価は実施例1と同様に透過型電子顕微鏡の平面像から算出した。

表5

スパッタ パワー (W)	平均粒 径(nm)	C/N (dB)
100	21.2	27
150	18.5	28
200	15.4	35
300	12.2	37
400	10.1	40
500	9.2	42
600	8.4	44
700	7.2	45
800	6.1	46
900	5.1	44
1000	4.5	42
1100	3.7	41
1200	3.5	40
1300	3.3	37
1400	3.2	31
1500	2.9	27

表5、図20に示すように、スパッタパワーが上昇するに伴って平均粒径が小さくなっていく傾向が見られた。また図21に示すように、平均粒径が約6.0 nm程度までは平均粒径の増加に伴ってC/Nが上昇したが、さらに平均粒径が増大すると逆にC/Nが低下していく傾向が見られた。図21から判断すると、平均粒径が3.2 nm以上17 nm以下では、C/N比が30 dB以上となり、超解像効果が得られていた。また平均粒径が3.5 nm以上10.1 nm以下では、C/N比が40 dB以上となり、さらに良好な結果が得られた。平均粒径が3.2 nmを下回り、又は17 nmを上回ると、C/N比が30 dBを下回るため、好ましくなかった。

以上より、超解像効果を得るために、析出する半導体化合物の微粒子の平均

粒径が3.2 nm以上17 nm以下であることが好ましかった。また更に高いC/N比を得るためにには、析出する半導体化合物の微粒子の平均粒径が3.5 nm以上10.1 nm以下であることが好ましかった。

[実施例5]

次に、図22に示すROM構造の光ディスクを作製してその超解像特性を評価した。図22において、1はポリカーボネート基板、10は情報を持って記録された記録ピット、2は超解像膜、3は保護膜、5は反射膜である。本実施例では、3の超解像膜には表1の試料No.6に示したCdS系薄膜を用いた。また3の保護膜にはSiO₂保護膜を用いた。また5の反射膜にはAl-Ti系合金を用いた。

また、図22に示すように本光ディスクはトラッキングのためにランド（丘）とグループ（谷）が形成されており、その両方に情報を有する記録ピットが形成されている。

ROMディスクは以下の工程によって作製した。まず、フォトレジスト上にレーザーを用いて0.1~0.6 μmのマーク長を有するピットパターンを形成した。その後Ni金型にピットパターンを複写し、この金型にポリカーボネートを射出成形することによって基板を形成した。この基板上に膜厚50 nmの超解像膜をスパッタリングにて形成し、SiO₂保護膜90 nmを形成した後、Al-Ti系反射膜を100 nm形成した。基板1の厚さは0.6 mmであり、本実施例では成膜した2枚の基板を反射膜を背にして紫外線硬化樹脂を用いて貼り合わせ、1.2 mm厚のROMディスクを得た。

再生波長を400 nmとし、このROMディスクを用いてマーク長に対するC/N比を評価したところ、マーク長0.2 μmに対して42 dBであった。高い超解像特性を有していることが分かった。このように、本発明の超解像膜をROM、RAM等の光ディスクに搭載することにより、高速回転に対応した大容量記録媒体に適応可能であった。

産業上の利用可能性

本発明によると、配向した II-VI 族の化合物半導体を用いることにより、近紫外から可視光、さらに近赤外領域のあらゆる波長域において高い超解像効果を有する光ディスクが得られる。また、この超解像膜を光ディスクに搭載することにより、繰り返しの読み書きに対して劣化が少なく、高応答性、大容量書き換え可能な光ディスク（RAMディスク）が得られる。また、大容量で、さらに繰り返しの読み書きに対して劣化が少なく、また応答性に優れた読み出し専用光ディスク（ROMディスク）が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 基板と、前記基板に直接又は他の薄膜を介して形成された無機材料からなる超解像膜と、前記超解像膜に直接又は他の薄膜を介して形成された情報記録膜とを含む光情報記録媒体において、

前記超解像膜は、吸収端波長が情報の記録又は再生に使用されるレーザー波長の±10%以内に存在する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った結晶質の粒子から構成され、前記結晶質の粒子は配向性を有することを特徴とする光情報記録媒体。

2. 情報を有するピットの形成された基板と、前記基板に直接又は他の薄膜を介して形成された無機材料からなる超解像膜とを含む光情報記録媒体において、前記超解像膜は、吸収端波長が情報の記録又は再生に使用されるレーザー波長の±10%以内に存在する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った結晶質の粒子から構成され、前記結晶質の粒子は配向性を有することを特徴とする光情報記録媒体。

3. 請求項1又は2記載の光情報記録媒体において、前記超解像膜は、吸収端波長が情報の記録又は再生に使用されるレーザー波長の±5%以内に存在することを特徴とする光情報記録媒体。

4. 請求項1～3のいずれか1項記載の光情報記録媒体において、前記超解像膜はウルツァイト型もしくは閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するII-VI族化合物半導体の配向性を有する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った配向性を有する結晶質の粒子から構成され、前記粒界相はシリコン、アルミニウム、チタン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちから選択された1又は複数の金属の酸化物もしくはそれらと結晶粒子を構成する成分との混合物であることを特徴とする光情報記録媒体。

5. 基板と、前記基板に直接又は他の薄膜を介して形成された無機材料からなる超解像膜と、前記超解像膜に直接又は他の薄膜を介して形成された情報記録膜とを含む光情報記録媒体において、

前記超解像膜はウルツァイト型もしくは閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するII-

VI 族化合物半導体の配向性を有する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った配向性を有する結晶質の粒子から構成され、前記粒界相はシリコン、アルミニウム、チタン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちから選択された 1 又は複数の金属の酸化物もしくはそれらと結晶粒子を構成する成分との混合物であることを特徴とする光情報記録媒体。

6. 情報を有するピットの形成された基板と、前記基板に直接又は他の薄膜を介して形成された無機材料からなる超解像膜とを含む光情報記録媒体において、

前記超解像膜はウルツァイト型もしくは閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する II-VI 族化合物半導体の配向性を有する結晶質の粒子もしくは粒界相を伴った配向性を有する結晶質の粒子から構成され、前記粒界相はシリコン、アルミニウム、チタン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちから選択された 1 又は複数の金属の酸化物もしくはそれらと結晶粒子を構成する成分との混合物であることを特徴とする光情報記録媒体。

7. 請求項 5 又は 6 記載の光情報記録媒体において、前記 II-VI 族化合物半導体はカドミウム及び／又は亜鉛と、硫黄、セレン、テルルのうちから選択された 1 又は複数の元素との化合物であることを特徴とする光情報記録媒体。

8. 請求項 5, 6 又は 7 記載の光情報記録媒体において、前記ウルツァイト化合物は基板面に対して (001) 配向であり、前記閃亜鉛鉱型化合物は基板面に対して (111) 配向であることを特徴とする光情報記録媒体。

9. 請求項 5～8 のいずれか 1 項記載の光情報記録媒体において、前記超解像膜中に含有される II-VI 族化合物半導体の含有量がモル%で 23% 以上であることを特徴とする光情報記録媒体。

10. 請求項 5～9 のいずれか 1 項記載の光情報記録媒体において、前記超解像膜中に含有される II-VI 族化合物半導体の含有量がモル%で 35% 以上 95% 以下であることを特徴とする光情報記録媒体。

11. 請求項 1～10 のいずれか 1 項記載の光情報記録媒体において、前記超解像膜中の前記結晶粒子は、平均粒径が 3.2 nm 以上 17 nm 以下であることを特徴とする光情報記録媒体。

12. 請求項1～10のいずれか1項記載の光情報記録媒体において、前記超解像膜中の前記結晶粒子は、平均粒径が3.5nm以上10.1nm以下であることを特徴とする光情報記録媒体。

図 1

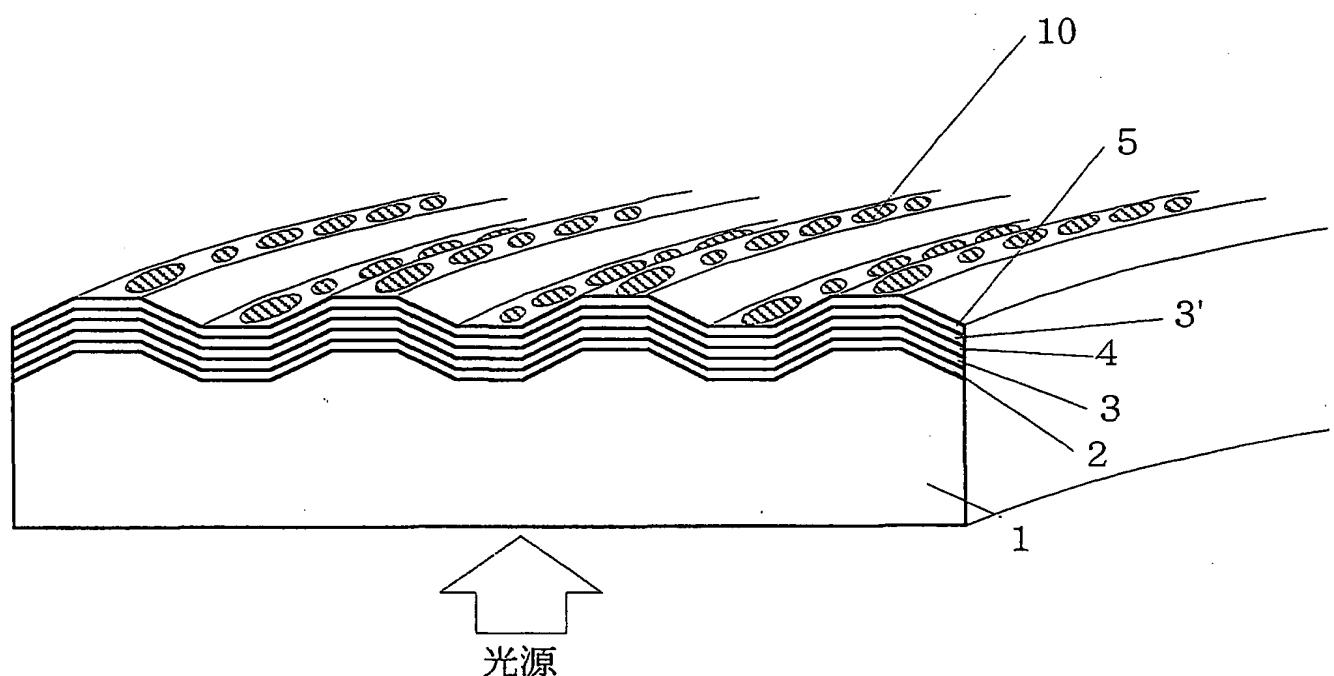


図2

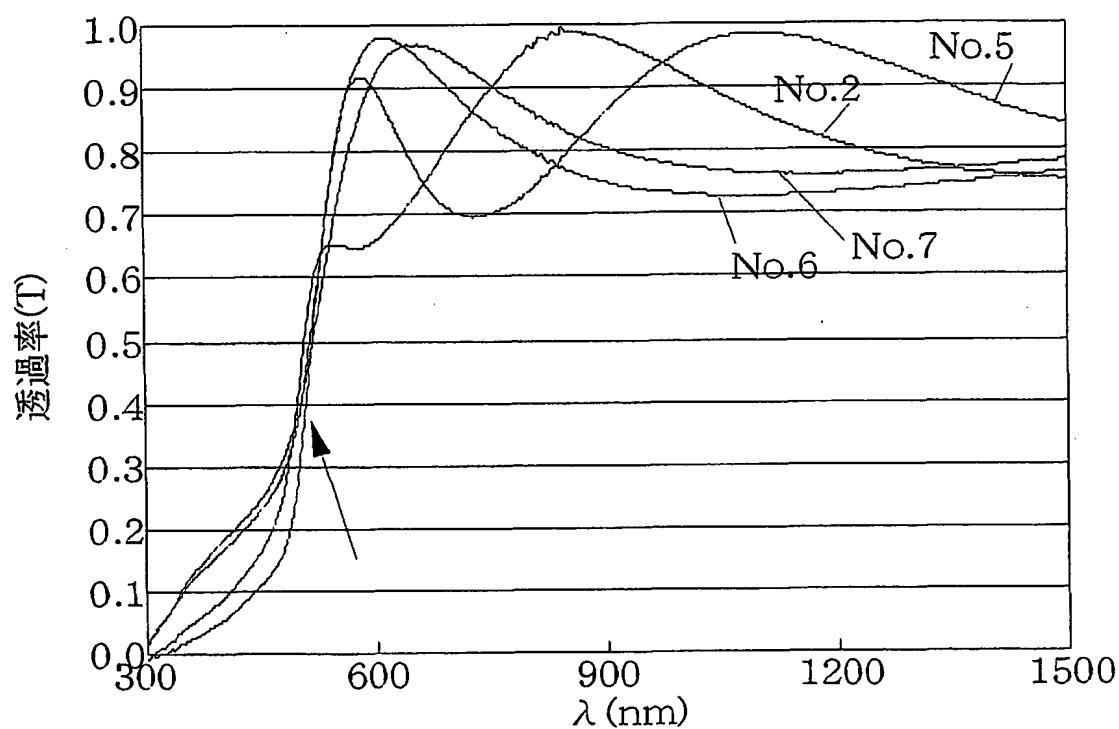


図3

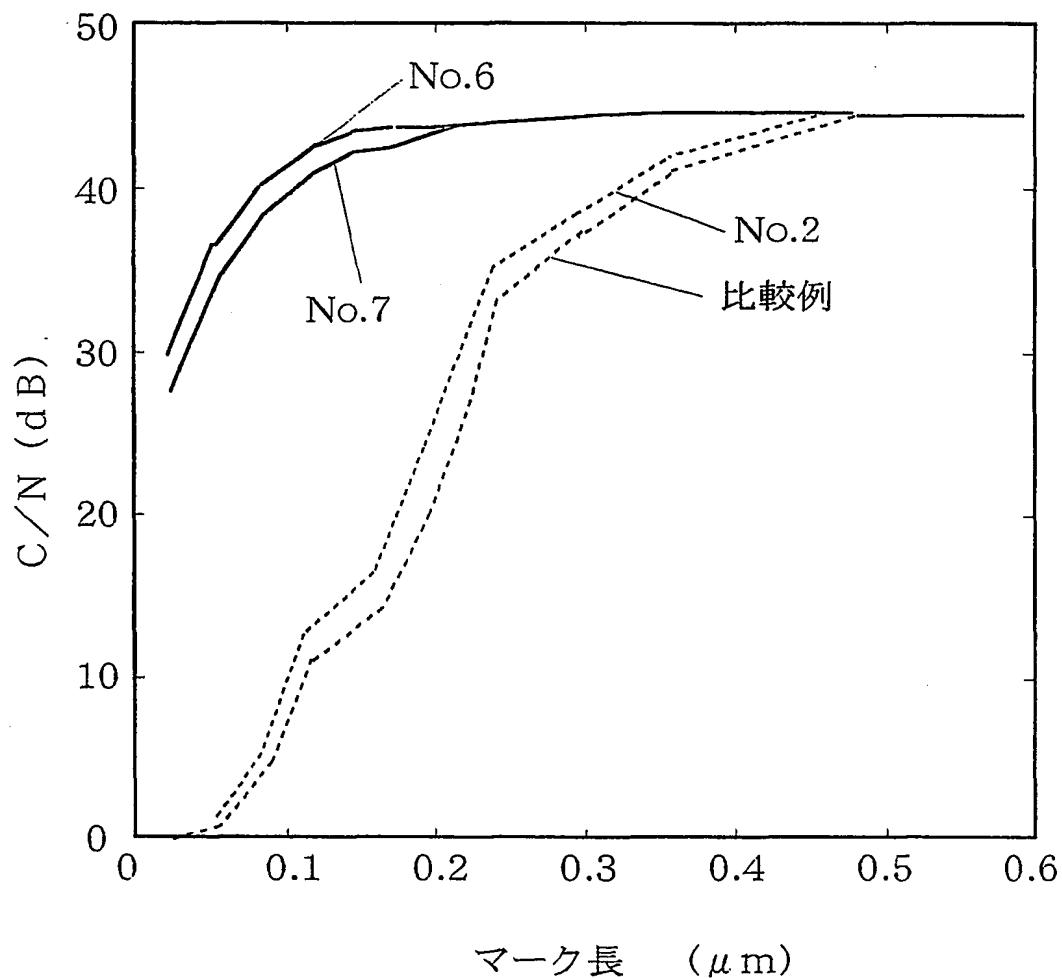


図4

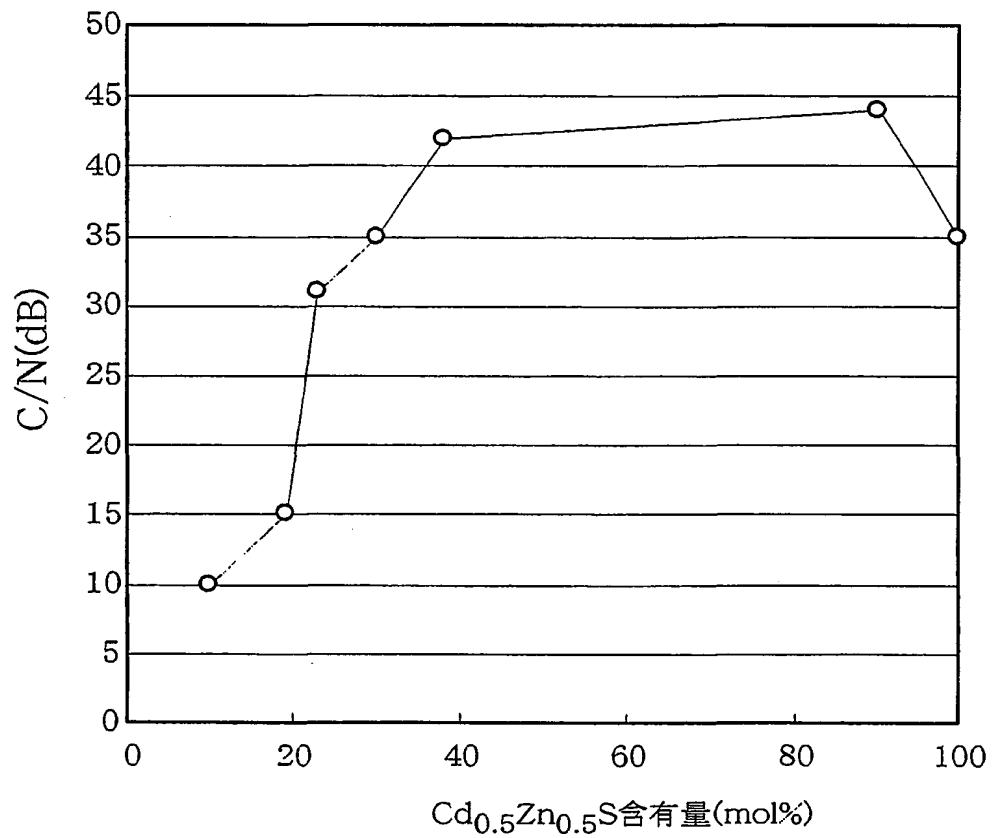
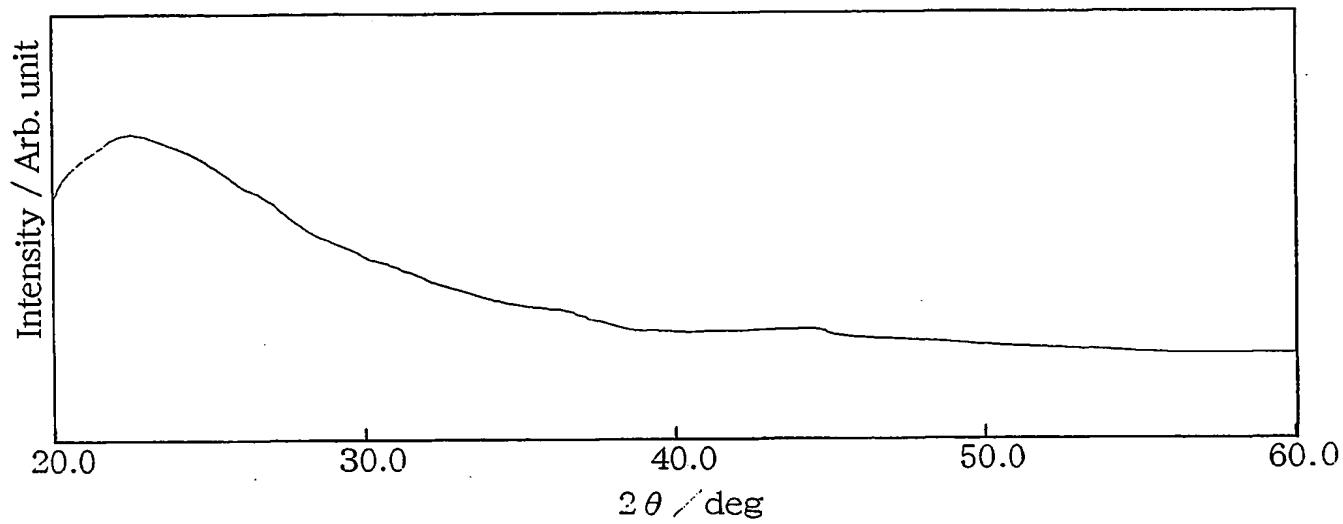
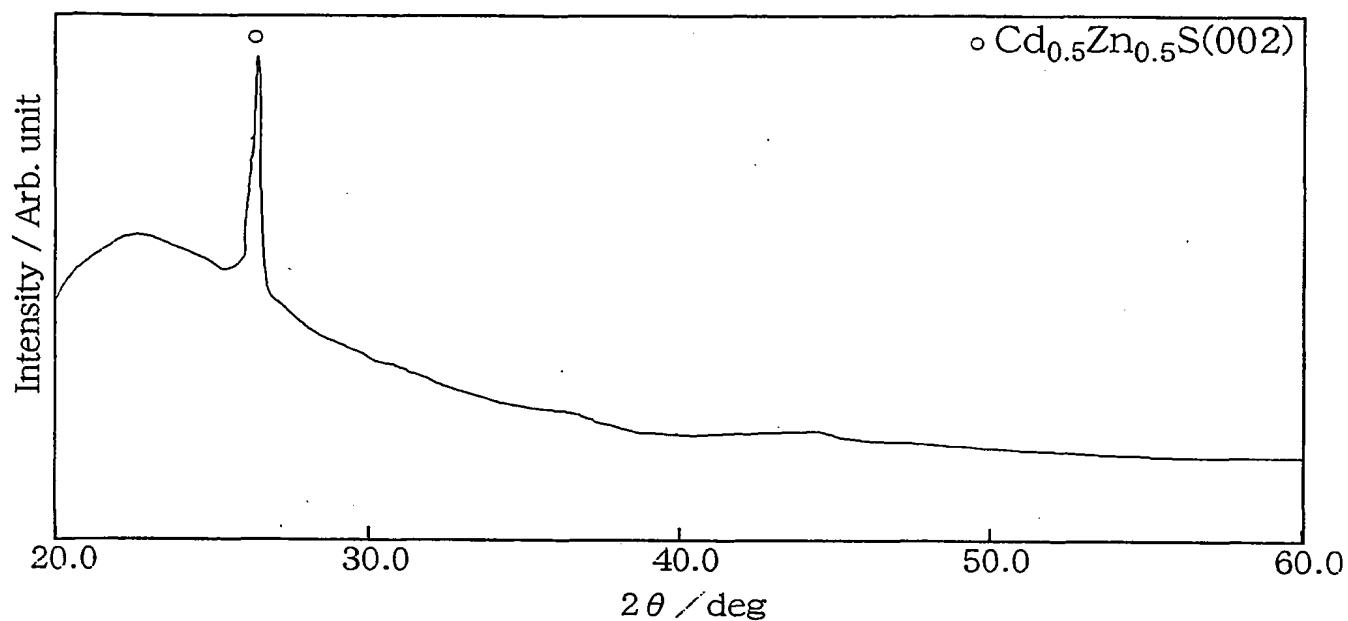


図 5



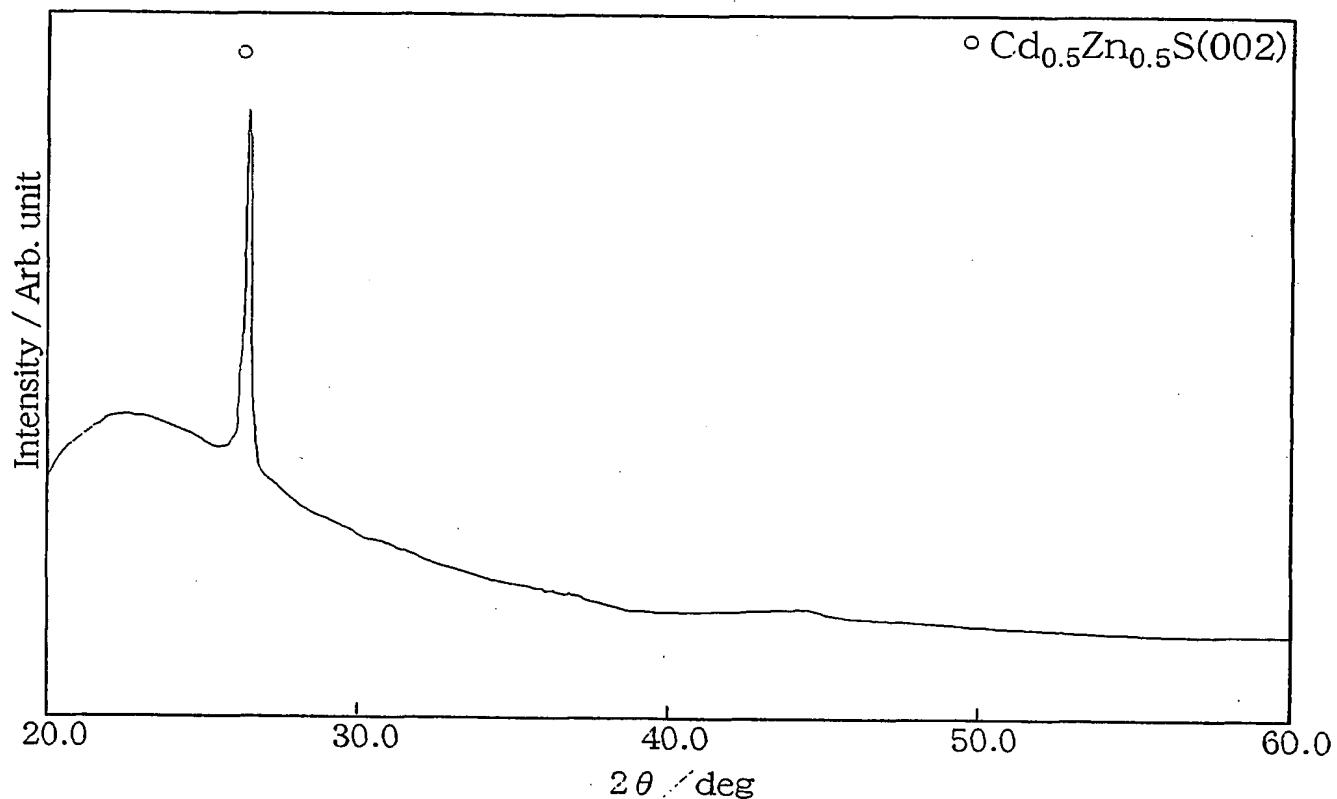
5/21

図 6



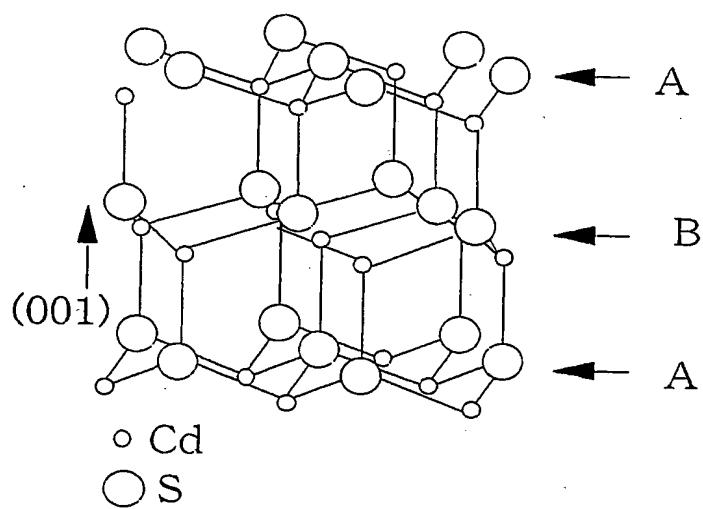
6/21

図 7



7/21

図 8



8/21

図 9

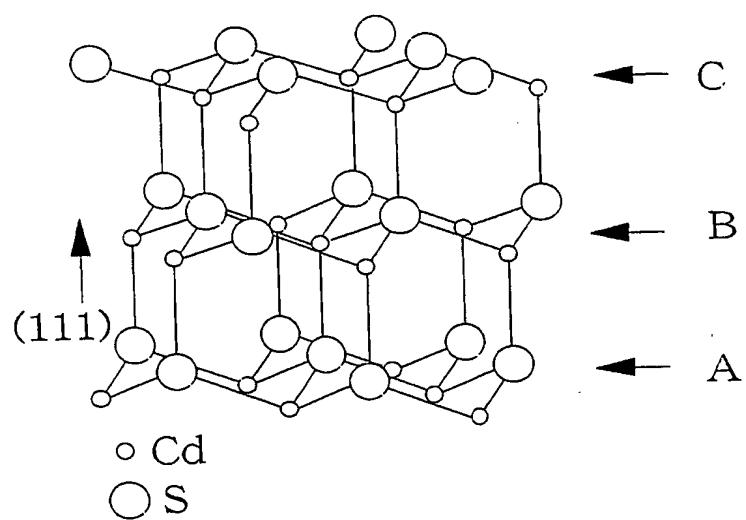
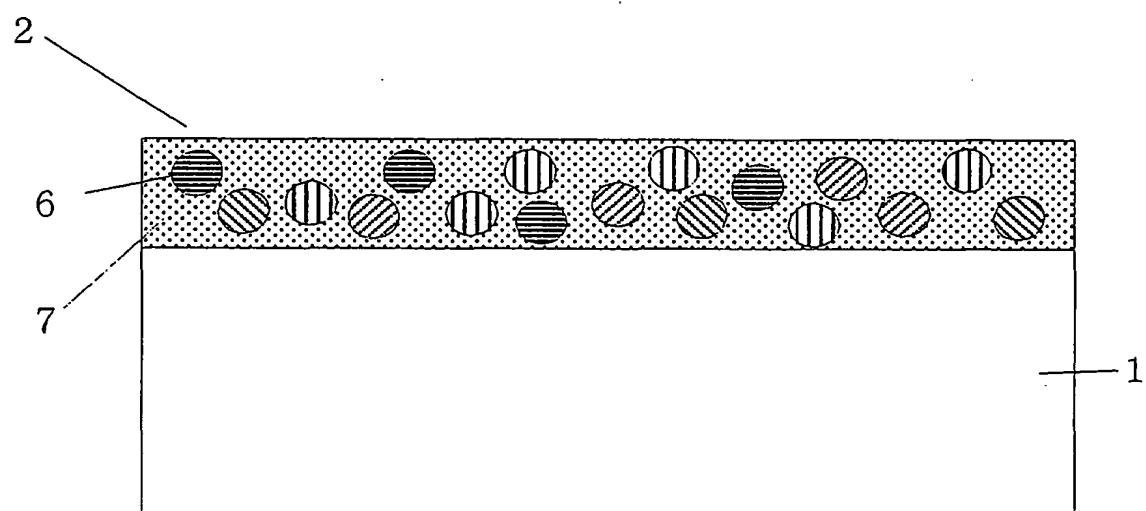
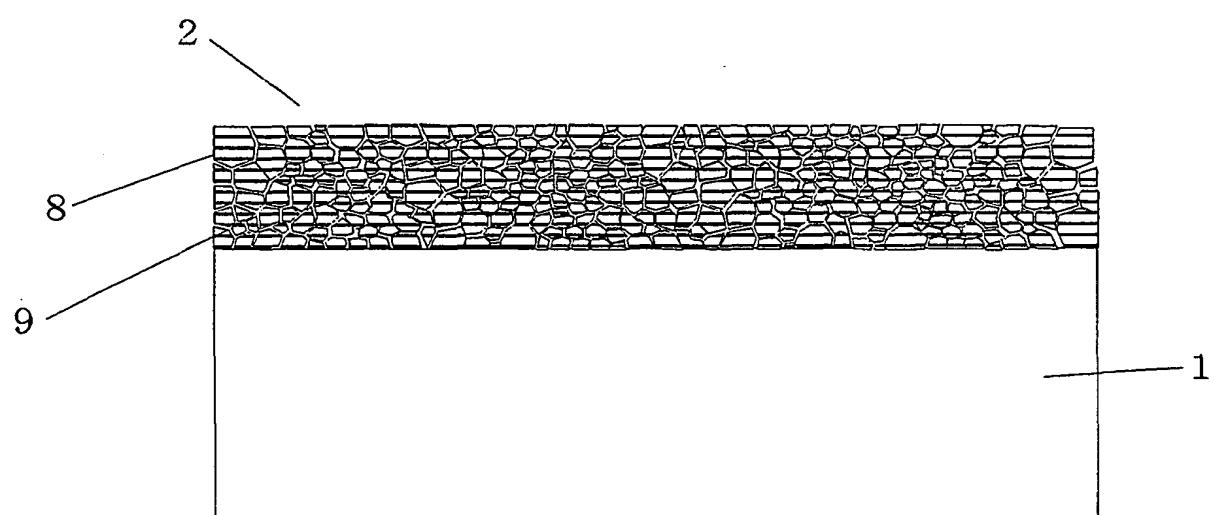


図10



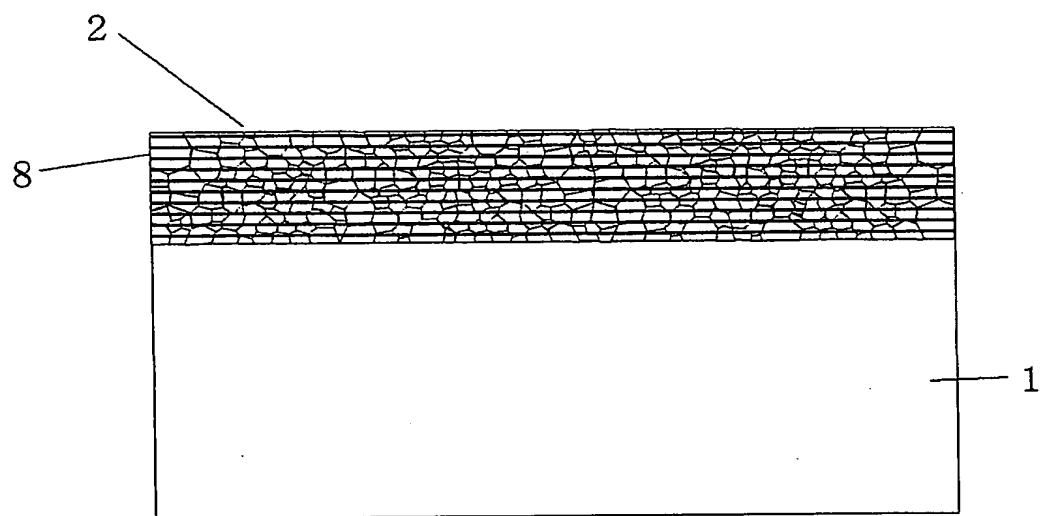
10/21

図 1 1



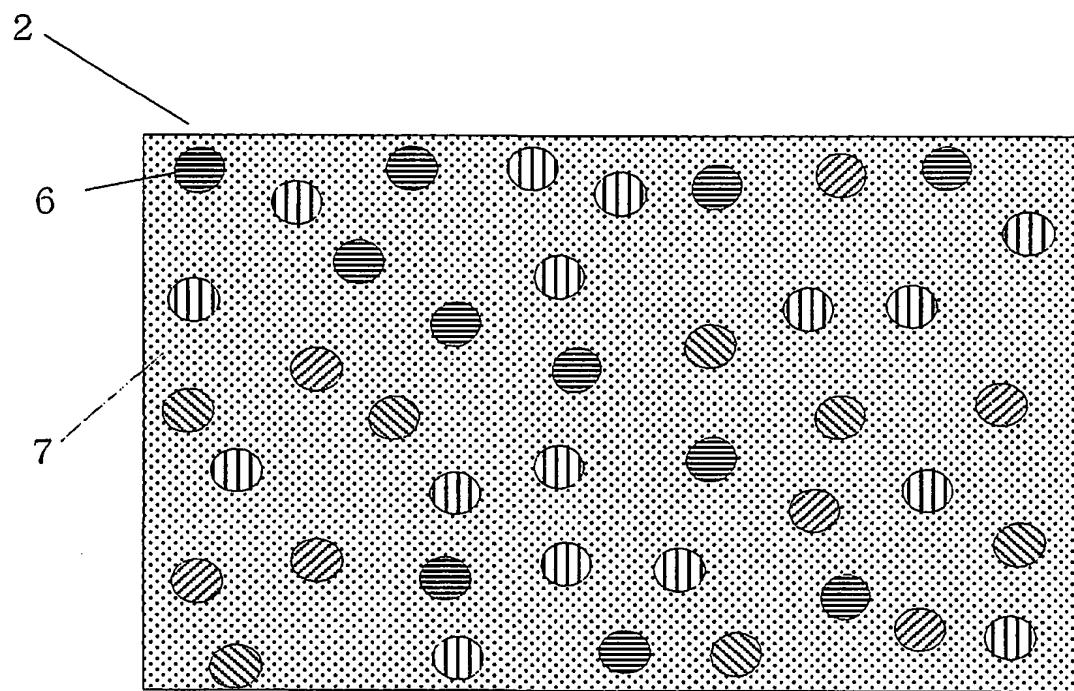
11/21

図 12



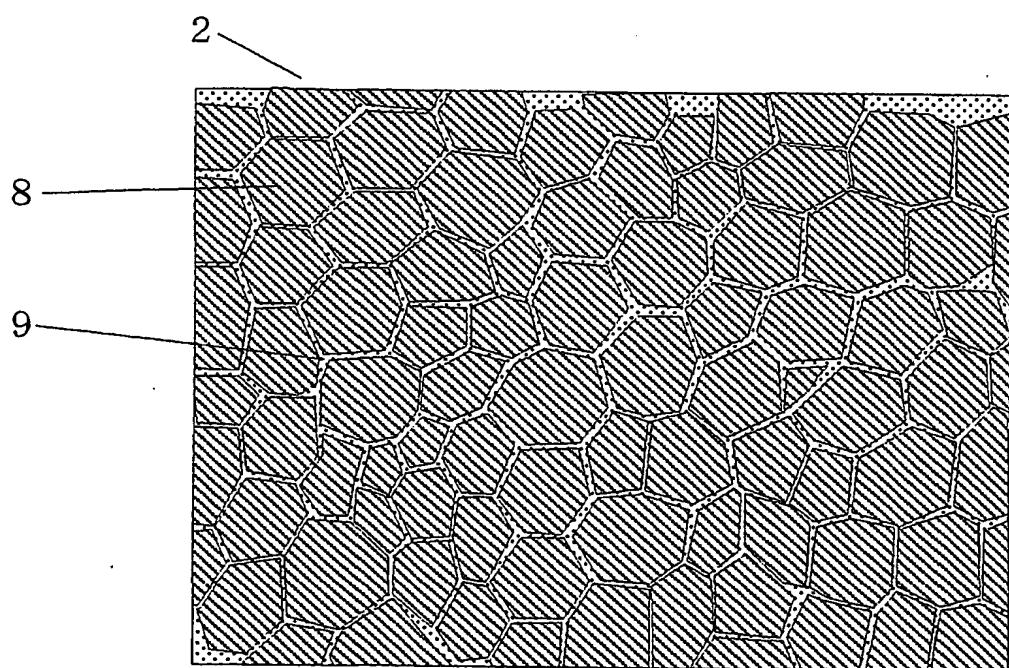
12/21

図 13



13/21

図 14



14/21

図15

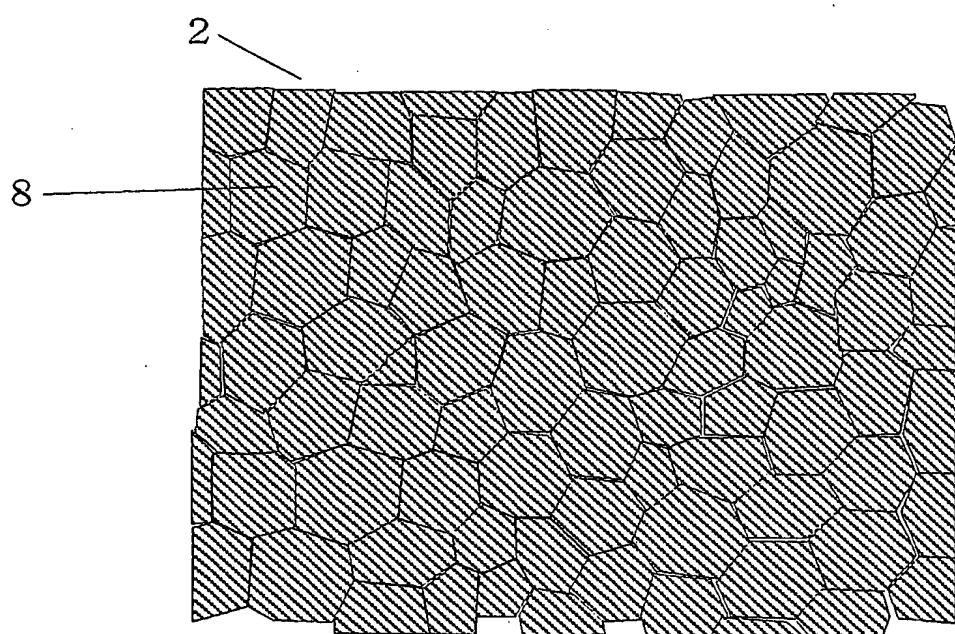
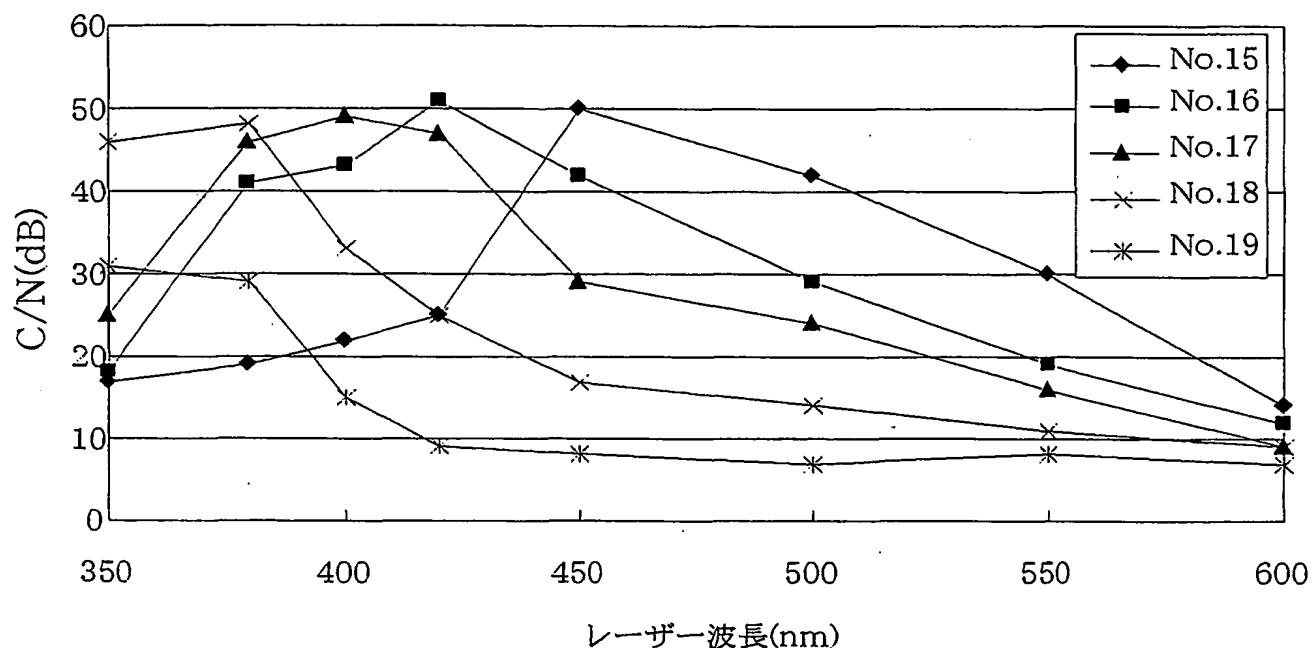


図16



16/21

図17

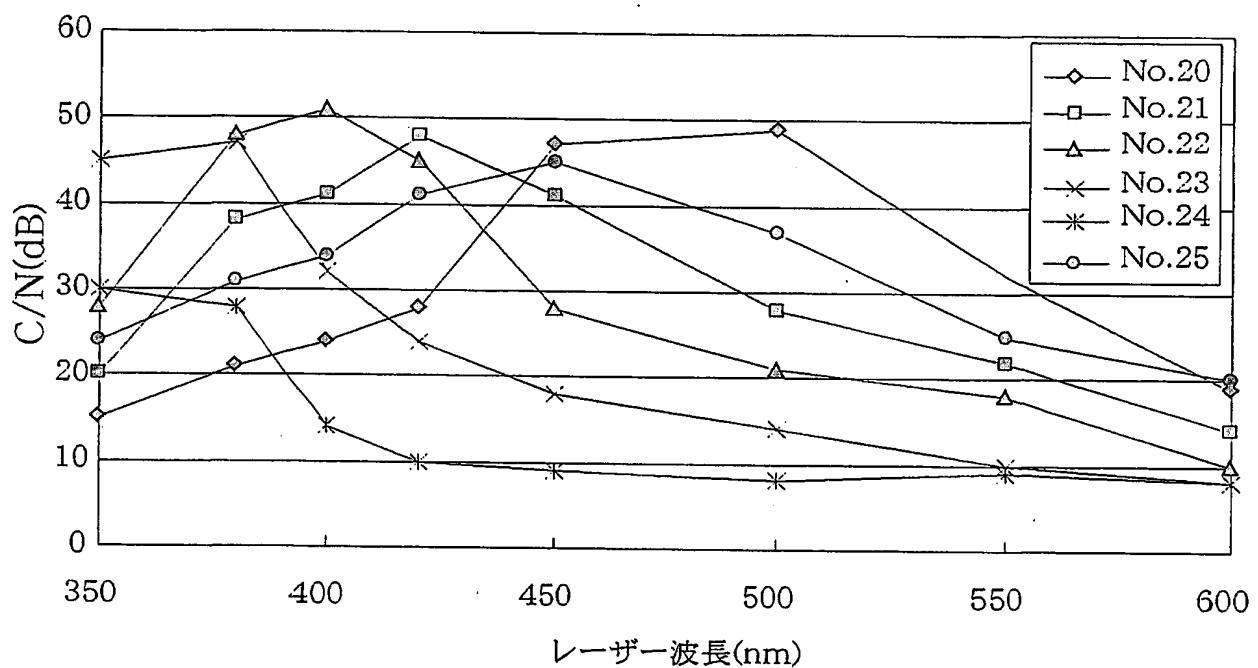


図 18

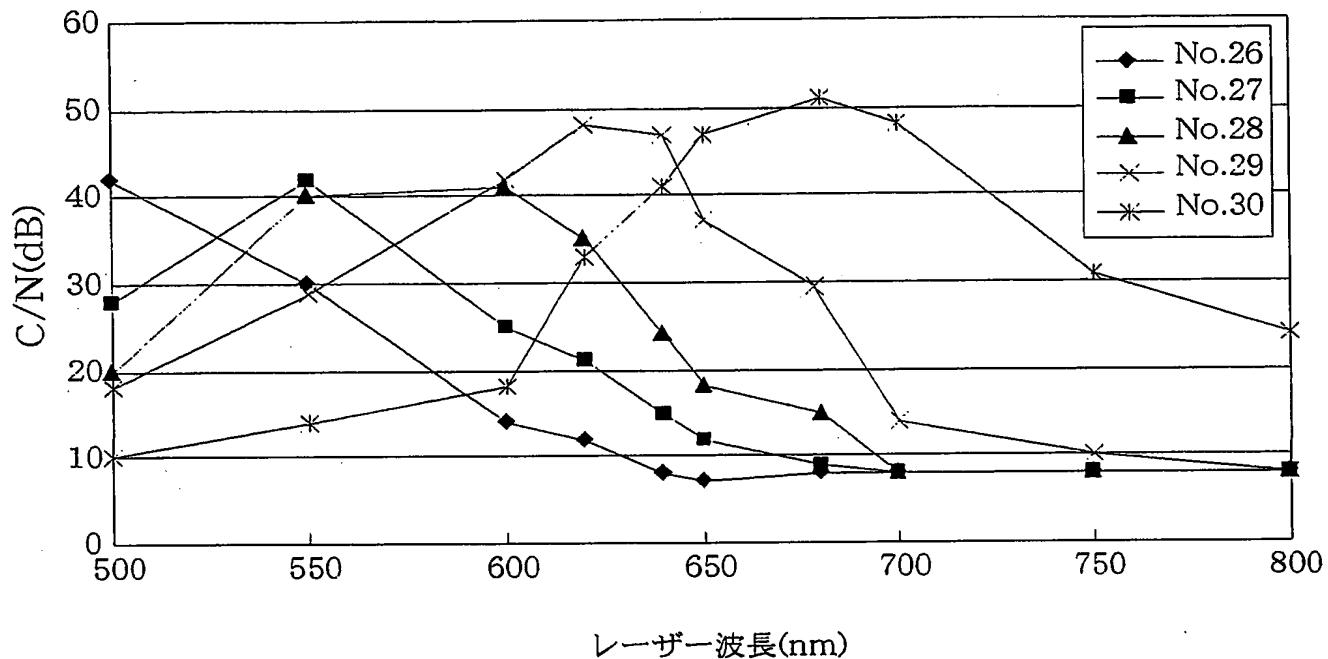


図19

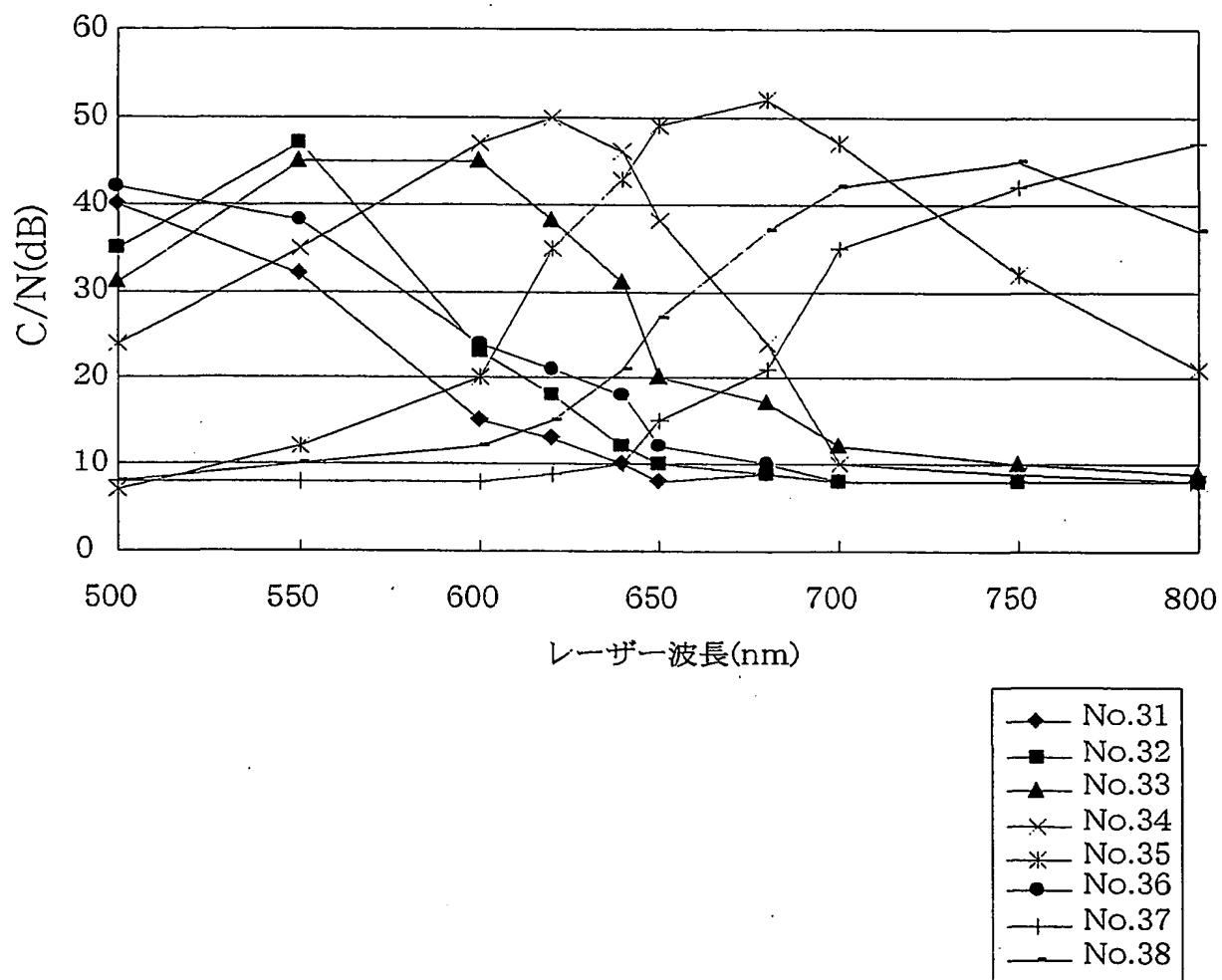


図20

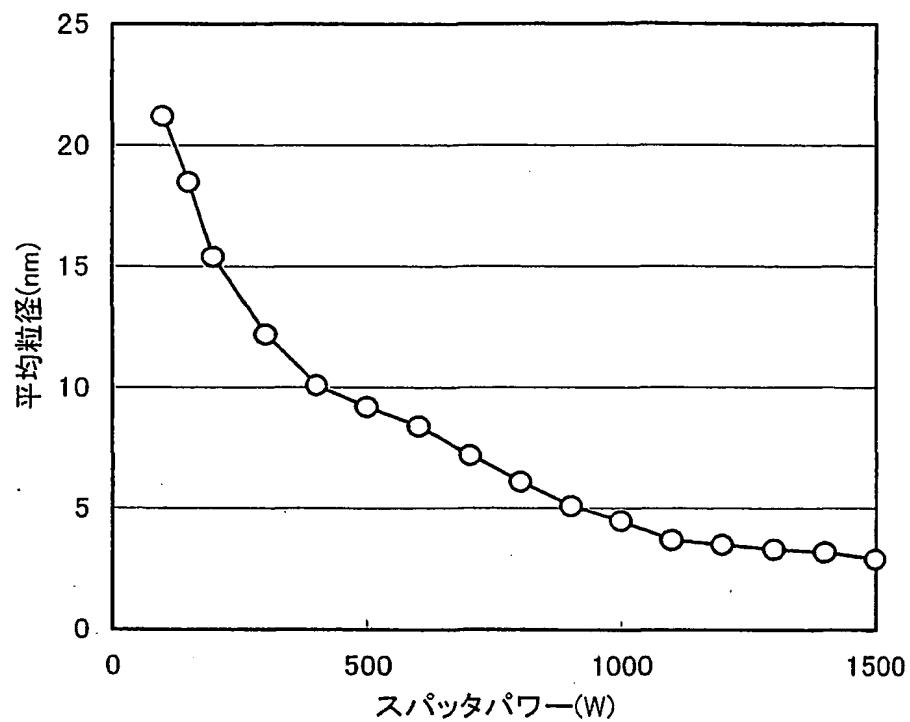
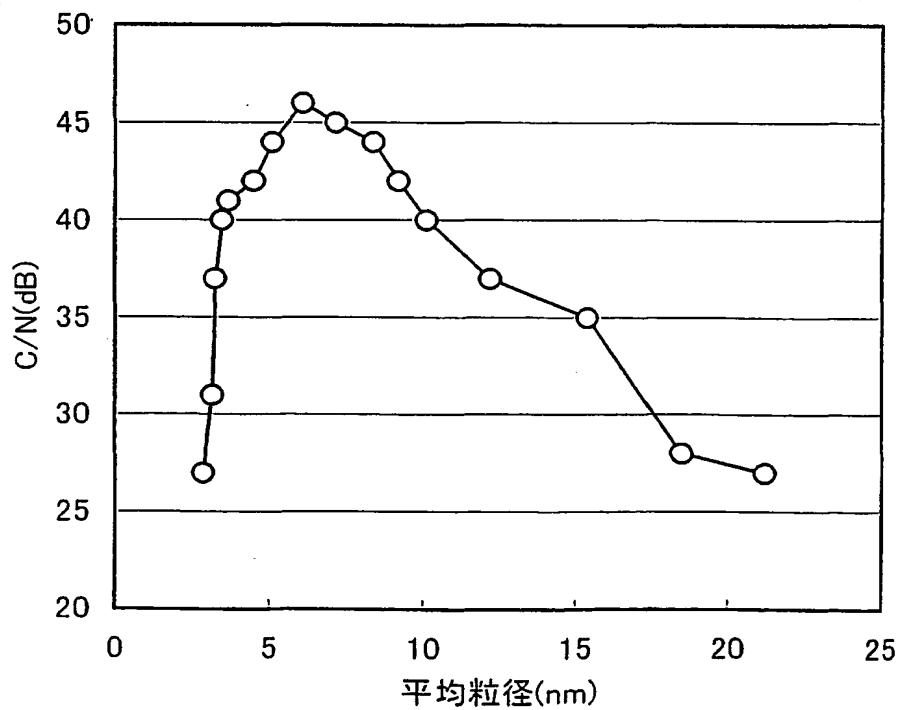
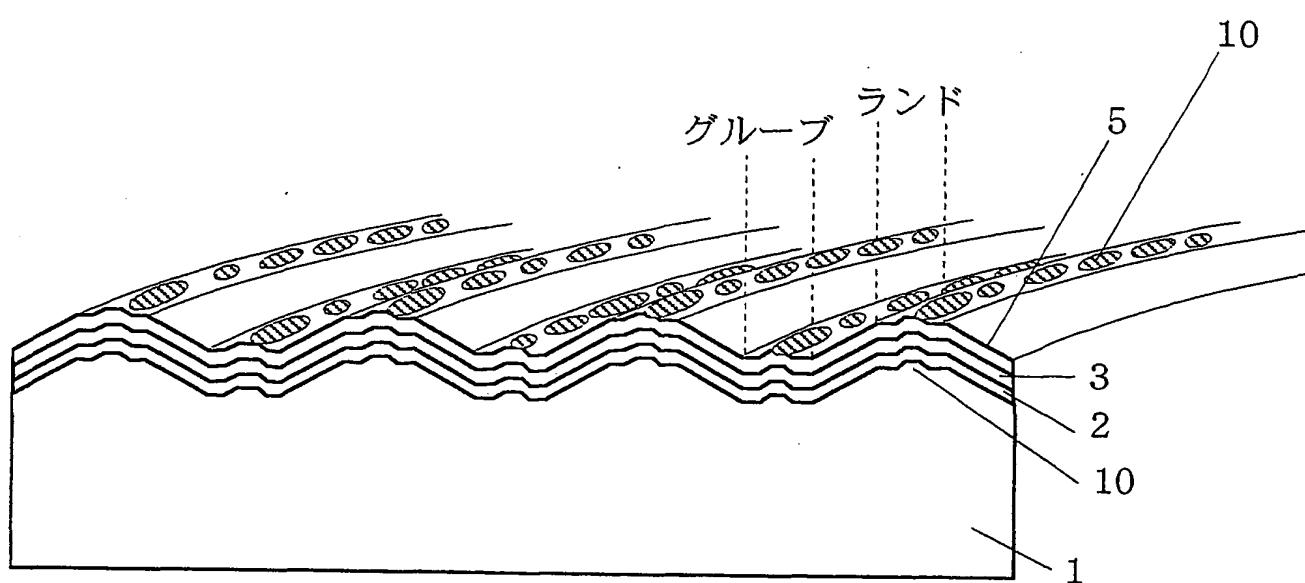


図21



20/21

図22



光源

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G11B7/24, G02F1/355

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-320857, A (Toshiba Corporation), 04 December, 1998 (04.12.98), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-12
Y	JP, 8-62648, A (Hoya Corporation), 08 March, 1996 (08.03.96), Full text (Family: none)	1-12
Y	US, 5363390, A (Hewlett-Packard Company), 08 November, 1994 (08.11.94), Full text & JP, 7-226567, A	8
A	JP, 11-86342, A (Toshiba Corporation), 30 March, 1999 (30.03.99), Full text; Figs. 1 to 9 (Family: none)	1-12
A	JP, 11-273148, A (Toshiba Corporation), 08 October, 1999 (08.10.99), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 March, 2001 (13.03.01)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2001 (27.03.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 G11B 7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 G11B 7/24, G02F 1/355

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-320857, A (株式会社東芝) 4. 12月. 1998 (04. 12. 98) 全文, 図1-図8 (ファミリーなし)	1-12
Y	J P, 8-62648, A (ホーヤ株式会社) 8. 3月. 1996 (08. 03. 96) 全文 (ファミリーなし)	1-12
Y	U S, 5363390, A (Hewlett-Packard Company) 8. 11月. 1994 (08. 11. 94), 全文 & J P, 7-226567, A	8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 03. 01

国際調査報告の発送日

27.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山下 達也

5D 3045



電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 11-86342, A, (株式会社東芝) 30. 3月. 1999 (30. 03. 99) 全文, 図1-図9 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 11-273148, A, (株式会社東芝) 8. 10月. 1999 (08. 10. 99) 全文, 図1-図7 (ファミリーなし)	1-12